

PCT/JP03/13317

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

17.10.03

RECEIVED

04 DEC 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 3月 4日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-057603
[ST. 10/C]: [JP2003-057603]

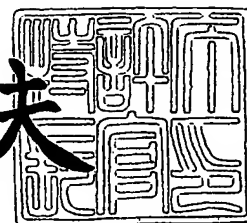
出 願 人
Applicant(s): 高砂香料工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2003-3096395

【書類名】 特許願

【整理番号】 PA623658

【提出日】 平成15年 3月 4日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市西八幡一丁目 4 番 1 1 号 高砂香料工業株式会社 総合研究所内

【氏名】 中山 裕治

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市西八幡一丁目 4 番 1 1 号 高砂香料工業株式会社 総合研究所内

【氏名】 伊藤 央徳

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市西八幡一丁目 4 番 1 1 号 高砂香料工業株式会社 総合研究所内

【氏名】 松嶋 義正

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市西八幡一丁目 4 番 1 1 号 高砂香料工業株式会社 総合研究所内

【氏名】 堀 容嗣

【特許出願人】

【識別番号】 000169466

【氏名又は名称】 高砂香料工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100102668

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐伯 憲生

【電話番号】 03-5205-2521

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 039251

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

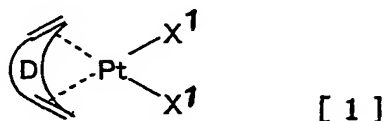
【書類名】 明細書

【発明の名称】 白金錯体及び白金錯体の製造法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 [1]

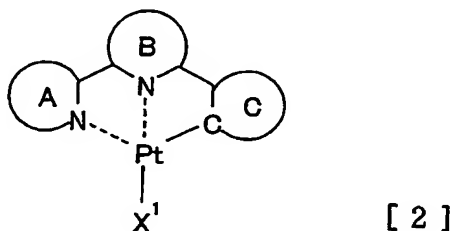
【化 1】



(式中、Dは非共役ジエン化合物を示し、X¹はハロゲン原子を示す。)で表される白金ジエン錯体を白金源として用いることを特徴とする、三座配位子を有し、且つハロゲン原子を有する白金錯体の製造法。

【請求項 2】 三座配位子を有し、且つハロゲン原子を有する白金錯体が、下記一般式 [2]

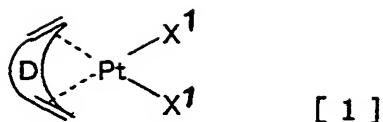
【化 2】



(式中、環A及び環Bは夫々独立して置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環を示し、環Cは置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示し、X¹はハロゲン原子を示す。また、環Aと環B、環Bと環C、又は環Aと環Bと環Cとが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。)で表される白金錯体である請求項 1 に記載の製造法。

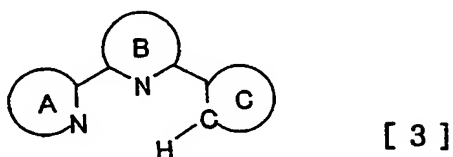
【請求項 3】 一般式 [1]

【化 3】



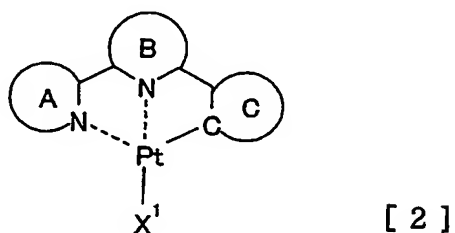
(式中、Dは非共役ジエン化合物を示し、X¹はハロゲン原子を示す。)で表される白金ジエン錯体と一般式 [3]

【化 4】



(式中、環A及び環Bは夫々独立して置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環を示し、環Cは置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示す。また、環Aと環B、環Bと環C、又は環Aと環Bと環Cとが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。)で表される化合物とを反応させることを特徴とする、一般式 [2]

【化 5】

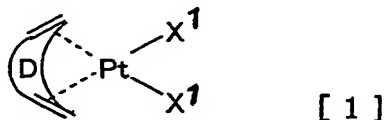


(式中、環A及び環Bは夫々独立して置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環を示し、環Cは置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有してい

てもよい芳香族複素環基を示し、 X^1 はハロゲン原子を示す。また、環Aと環B、環Bと環C、又は環Aと環Bと環Cとが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。) で表される白金錯体の製造法。

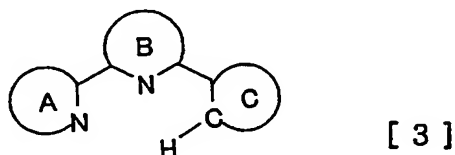
【請求項4】 一般式 [1]

【化6】



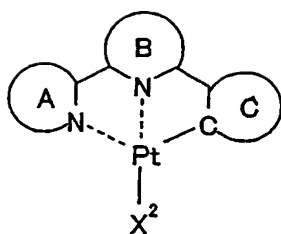
(式中、Dは非共役ジエン化合物を示し、 X^1 はハロゲン原子を示す。) で表される白金ジエン錯体と一般式 [3]

【化7】



(式中、環A及び環Bは夫々独立して置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環を示し、環Cは置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示す。また、環Aと環B、環Bと環C、又は環Aと環Bと環Cとが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。) で表される化合物、及び X^1 以外のハロゲン原子を導入するためのハロゲン化剤を反応させることを特徴とする、一般式 [4]

【化8】



[4]

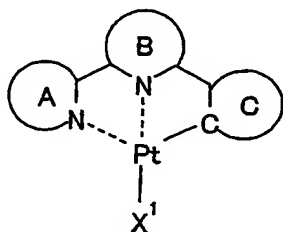
(式中、環A及び環Bは夫々独立して置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環を示し、環Cは置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示し、 X^2 はハロゲン原子を示す(但し、 X^1 と X^2 が同じ場合を除く)。また、環Aと環B、環Bと環C、又は環Aと環Bと環Cとが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。)で表される白金錯体の製造法。

【請求項5】 一般式[1]で表される白金ジエン錯体を、先ず一般式[3]で表される化合物と反応させ、次いで X^1 以外のハロゲン原子を導入するためのハロゲン化剤と反応させる請求項4に記載の製造法。

【請求項6】 一般式[1]で表される白金ジエン錯体と一般式[3]で表される化合物との反応、及びその後のハロゲン化剤との反応をワンポットで行う、請求項5に記載の製造法。

【請求項7】 一般式[2]

【化9】

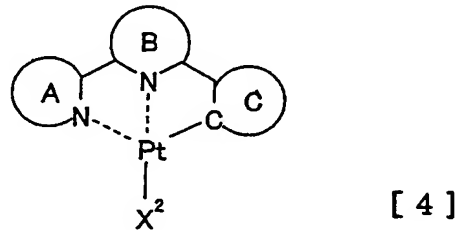


[2]

(式中、環A及び環Bは夫々独立して置換基を有していてもよい含窒素芳香族複

素環を示し、環Cは置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示し、 X^1 はハロゲン原子を示す。また、環Aと環B、環Bと環C、又は環Aと環Bと環Cとが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。) で表される白金錯体と X^1 以外のハロゲン原子を導入するためのハロゲン化剤とを反応させることを特徴とする一般式 [4]

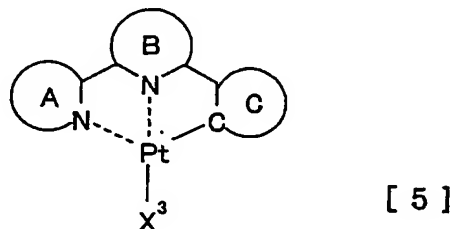
【化10】



(式中、環A及び環Bは夫々独立して置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環を示し、環Cは置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示し、 X^2 はハロゲン原子を示す(但し、 X^1 と X^2 が同じ場合を除く)。また、環Aと環B、環Bと環C、又は環Aと環Bと環Cとが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。) で表される白金錯体の製造法。

【請求項8】 一般式 [2] において X^1 が塩素である白金錯体と、塩素以外のハロゲンを導入するためのハロゲン化剤とを反応させて、一般式 [5]

【化11】

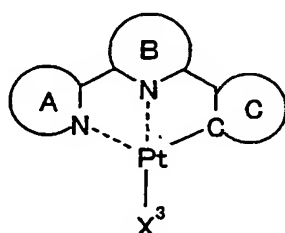


(式中、環A及び環Bは夫々独立して置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環を示し、環Cは置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有してい

てもよい芳香族複素環基を示し、 X^3 はフッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を示す。また、環Aと環B、環Bと環C、又は環Aと環Bと環Cとが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。)で表される白金錯体を製造する、請求項7に記載の製造法。

【請求項9】 一般式 [5]

【化12】



[5]

(式中、環A及び環Bは夫々独立して置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環を示し、環Cは置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示し、 X^3 はフッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を示す。また、環Aと環B、環Bと環C、又は環Aと環Bと環Cとが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。)で表される白金錯体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、発光材料等として有用な白金錯体の新規な製造法と該方法により得られる新規な白金錯体に関する。詳しくは、表示素子、ディスプレイ、バックライト、電子写真、照明光源、記録光源、露光光源、読み取り光源、標識、看板、インテリア等に好適に使用可能で、発光材料等として有用な白金錯体の新規な製造法と該方法により得られる新規な白金錯体に関する。

【0002】

【従来の技術】

今日、種々の表示素子に関する研究開発が活発であり、中でも有機電界発光素子(以下、「有機EL素子」と略す。)は、低電圧で高輝度の発光を得ることが

出来る為、有望な次世代の表示素子として注目を集めている。

有機EL素子は、従来用いられてきた液晶に比べて応答速度が速く、且つ自発光であることから、従来の液晶のようにバックライトを必要とせず、極めて薄型のフラットパネルディスプレイを形成することが可能である。このような有機EL素子は、電界発光現象（EL）を利用した発光デバイスであり、原理的にはLEDと同じであるが、発光材料として有機化合物を使用している点が特徴である。

このような有機化合物を発光材料として用いた有機EL素子の例として、蒸着法による多層薄膜を利用した有機EL素子が報告されている（非特許文献1等）。この文献に記載された発光素子は、トリス（8-ヒドロキシキノリナト-O, N）アルミニウム（Alq₃）を電子輸送材料として用い、正孔輸送材料（例えば芳香族アミン化合物など）と積層させることにより、従来の単層型素子に比べて発光特性を大幅に向上させている。

そして、このような有機EL素子を、近年、マルチカラーディスプレイへと適用する動きが盛んに検討されているが、高機能なマルチカラーディスプレイを開発する為には、光の三原色である赤色、緑色及び青色のそれぞれ各色の発光素子の特性及びその効率を向上させる必要がある。

【0003】

発光素子特性向上の手段として、有機EL素子の発光層に燐光発光材料を利用することも提案されている。燐光発光は、一重項励起状態から項間交差と呼ばれる無放射遷移によって生じる三重項励起状態からの発光現象であり、一重項励起状態からの発光現象である蛍光発光に比べ高い量子効率を示すことが知られている。このような性質を示す有機化合物を発光材料として用いることで、高い発光効率が達成できるものと期待される。

このような燐光発光材料を用いた有機EL素子としては、オルソメタル化白金錯体である（2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-ポルフィリナト-N, N, N, N）白金（Pt（OEP））が報告されている（特許文献1及び非特許文献2等）。この白金錯体は外部量子効率において4%という高い値を示す赤色燐光発光物質であるが、更により効率のよい燐

光発光物質が求められていた。

【0004】

一方、白金錯体として、(6-フェニル-2, 2'-ビピリジナト-C, N, N) 塩化白金 (II) やその誘導体が報告されている (非特許文献3、非特許文献4、非特許文献5及び非特許文献6等)。この白金錯体は、紫外吸収現象や蛍光発光現象を示すことが報告されている。この性質を利用して、ポリエチレングリコールに該白金錯体を担持させた物質を、生体でのタンパク質解析へ利用する研究が報告されている (非特許文献7)。しかしながら、該白金錯体を有機EL素子等の発光素子に応用することについては、これまで何れの文献にも報告されていない。単に、紫外吸収現象や蛍光発光現象を有していると言うだけでは、これが有機EL素子等に使用し得ると言うことにはならず、また、たとえ有機EL素子に使用し得たとしても、現在一般に使用されている有機EL素子以上のものとなるかどうかについては、容易には予測がつかないからであろう。

【0005】

これら (6-フェニル-2, 2'-ビピリジナト-C, N, N) 塩化白金 (II) (以下、[PtL(CI)] 錯体と略す。) やその誘導体の、上記非特許文献3、非特許文献4、非特許文献5及び非特許文献6等に記載されている製造法は、何れも白金源として K_2PtCl_4 を用い、アセトニトリル/水溶媒中で反応を行う方法であるが、無置換の [PtL(CI)] 錯体や、フェニル基、ピリジル基の置換基が炭化水素基の場合は、そこそこの収率が得られるが、それ以外のものは必ずしも満足し得る収率が得られていない。

【0006】

以上のように、次世代表示素子の実用化に向けて種々の検討が盛んに行われており、その中でも燐光発光材料を用いた有機EL素子は素子の特性向上といった観点から特に脚光を浴びているが、その研究はまだ緒に就いたばかりであり、素子の発光特性、発光効率、色純度及び構造の最適化など課題は多い。これらの課題を解決するために、新規な燐光発光材料の開発、更には、その材料の効率的な製造法の開発が望まれている現状にある。

【0007】

【特許文献 1】

USP 6, 303, 238

【非特許文献 1】

C. W. Tangら著、アプライドフィジークスレターズ、第 51 巻、1987 年、第 913 頁 (C. W. Tang et al., Appl. Phys. Lett., 51 (1987) 913.)

【非特許文献 2】

M. A. Baldoら著、ネイチャー、第 395 巻、1998 年、第 151 頁－154 頁 (M. A. Baldo et al., Nature, 395 (1998) 151-154.)

【非特許文献 3】

E. C. Constableら著、ジャーナルオブケミカルソサイエティダルトントランザクション、1990 年、第 443 頁－449 頁 (E. C. Constable et al., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1990, 443-449.)

【非特許文献 4】

Tsz-Chun Cheungら著、ジャーナルオブケミカルソサイエティダルトントランザクション、1996 年、第 1645 頁－1651 頁 (Tsz-Chun Cheung et al., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1996, 1645-1651.)

【非特許文献 5】

Yurngdong Jahngら著、インオーガニカキミカアクタ、第 267 巻、1998 年、第 265 頁－270 頁 (Yurngdong Jahng et al., Inorganica Chimica Acta, 267 (1998) 265-270.)

【非特許文献 6】

Siu-Wai Laiら著、インオーガニックケミストリー、第 38 巻、1999 年、第 4046 頁－4055 頁 (Siu-Wai Lai et al., Inorg. Chem., 38 (1999) 4046-4055.)

【非特許文献 7】

Chi-Ming Cheら著、ケミカルコミュニケーションズ、2002年、第2556頁-2557頁 (Chi-Ming Che et al., Chem. Commun. 2002, 2556-2557.)

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

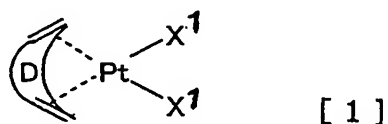
本発明は上記した如き現状に鑑みなされたものであり、例えば発光素子用材料などに有用な、熱安定性、発光特性及び発光効率が極めて良好な白金錯体とその効果的な製造法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、一般式 [1]

【化13】

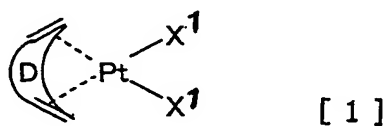


(式中、Dは非共役ジエン化合物を示し、X¹はハロゲン原子を示す。) で表される白金ジエン錯体を白金源として用いることを特徴とする、三座配位子を有し、且つハロゲン原子を有する白金錯体の製造法に関する。

【0010】

また、本発明は、一般式 [1]

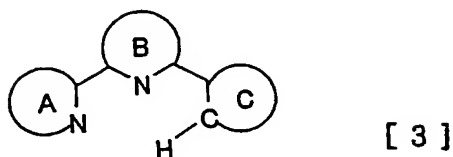
【化14】



(式中、Dは非共役ジエン化合物を示し、X¹はハロゲン原子を示す。) で表さ

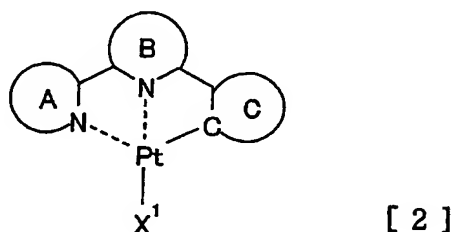
れる白金ジエン錯体と一般式〔3〕

【化15】



(式中、環A及び環Bは夫々独立して置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環を示し、環Cは置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示す。また、環Aと環B、環Bと環C、又は環Aと環Bと環Cとが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。) で表される化合物とを反応させることを特徴とする、一般式〔2〕

【化16】

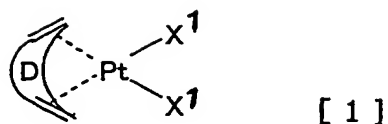


(式中、環A及び環Bは夫々独立して置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環を示し、環Cは置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示し、X¹はハロゲン原子を示す。また、環Aと環B、環Bと環C、又は環Aと環Bと環Cとが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。) で表される白金錯体の製造法に関する。

【0011】

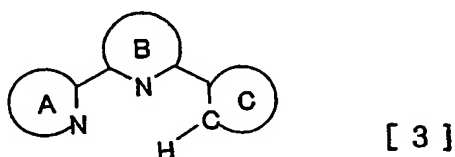
更に、本発明は、一般式〔1〕

【化17】



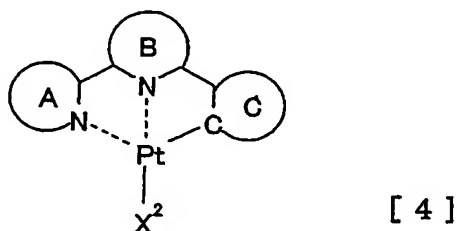
(式中、Dは非共役ジエン化合物を示し、X¹はハロゲン原子を示す。) で表される白金ジエン錯体と一般式 [3]

【化18】



(式中、環A及び環Bは夫々独立して置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環を示し、環Cは置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示す。また、環Aと環B、環Bと環C、又は環Aと環Bと環Cとが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。) で表される化合物、及びX¹以外のハロゲン原子を導入するためのハロゲン化剤を反応させることを特徴とする、一般式 [4]

【化19】



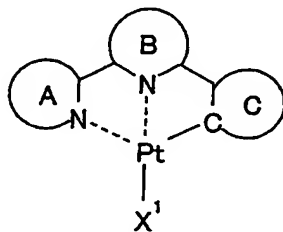
(式中、環A及び環Bは夫々独立して置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環を示し、環Cは置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有してい

てもよい芳香族複素環基を示し、 X^2 はハロゲン原子を示す（但し、 X^1 と X^2 が同じ場合を除く）。また、環Aと環B、環Bと環C、又は環Aと環Bと環Cとが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。）で表される白金錯体の製造法に関する。

【0012】

更にまた、本発明は、一般式〔2〕

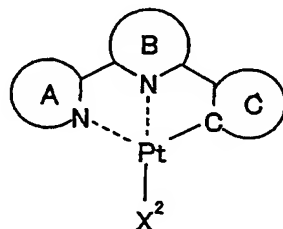
【化20】



〔2〕

（式中、環A及び環Bは夫々独立して置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環を示し、環Cは置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示し、 X^1 はハロゲン原子を示す。また、環Aと環B、環Bと環C、又は環Aと環Bと環Cとが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。）で表される白金錯体と X^1 以外のハロゲン原子を導入するためのハロゲン化剤とを反応させることを特徴とする一般式〔4〕

【化21】



〔4〕

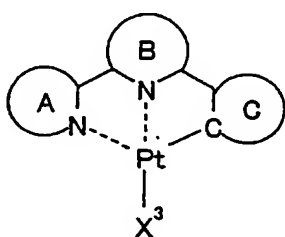
（式中、環A及び環Bは夫々独立して置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環を示し、環Cは置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有してい

てもよい芳香族複素環基を示し、 X^2 はハロゲン原子を示す（但し、 X^1 と X^2 が同じ場合を除く）。また、環Aと環B、環Bと環C、又は環Aと環Bと環Cとが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。）で表される白金錯体の製造法に関する。

【0013】

また、本発明は、一般式 [5]

【化22】



[5]

（式中、環A及び環Bは夫々独立して置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環を示し、環Cは置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示し、 X^3 はフッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を示す。また、環Aと環B、環Bと環C、又は環Aと環Bと環Cとが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。）で表される白金錯体に関する。

【0014】

即ち、本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、上記一般式 [2] で表される白金錯体、就中、上記一般式 [5] で表される白金錯体が、優れた熱安定性、発光特性及び発光効率を示し、発光素子材料等として極めて有用であることを見出し、また、これら白金錯体の製造に際し、一般式 [1] で表される白金ジエン錯体を白金源として用いること、及び必要に応じて適宜ハロゲン交換を行うことにより、所望のこれら白金錯体が高収率で得られることを見出し、本発明を完成するに至ったのである。

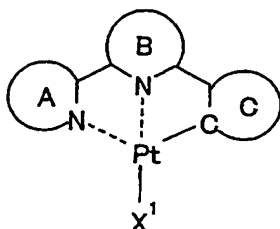
【0015】

【発明の実施の形態】

一般式 [1] で表される白金ジエン錯体を白金源として用いる本発明の製造法

により得られる、三座配位子を有し、且つハロゲン原子を有する白金錯体としては、例えば、下記一般式〔2〕

【化 2 3】



〔 2 〕

(式中、環A及び環Bは夫々独立して置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環を示し、環Cは置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示し、X¹はハロゲン原子を示す。また、環Aと環B、環Bと環C、又は環Aと環Bと環Cとが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。)で表される白金錯体が挙げられる。当該白金錯体は、オルソメタル化白金錯体である。

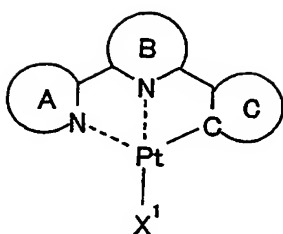
ここで、環A及び環Bは、窒素原子で白金原子に配位する環であり、環Cは、炭素原子で白金原子に結合する環基である。

なお、オルソメタル化錯体 (Orthometalated Complexes) とは、例えば、山本明夫著、「有機金属化学—基礎と応用—」、第150～232頁、裳華房社、1982年発行や、エイチ、ヤーシン著、「配位化合物の光化学及び光物理学」(H.Yersin著、「Photochemistry and Photophysics of coordination Compounds」)、第71～77頁、第135～146頁、スプリンガー—ベラグ (Springer-Verlag) 社、1987年発行などに記載されている化合物群の総称である。

【0016】

一般式〔2〕で表される白金錯体は、通常、一般式〔1〕で表される白金ジェン錯体と、下記一般式〔3〕

【化 2 4】



[2]

(式中、環A及び環Bは夫々独立して置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環を示し、環Cは置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示す。また、環Aと環B、環Bと環C、又は環Aと環Bと環Cとが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。) で表される化合物とを反応させることにより得られる。

【0017】

ここで、所望のハロゲン原子を有する一般式 [1] で表される白金ジエン錯体が、入手困難、或いは合成が容易でない等の場合には、入手容易な、或いは合成容易な一般式 [1] で表される白金ジエン錯体と、一般式 [3] で表される化合物と、所望のハロゲン原子を導入するためのハロゲン化剤とを反応させることにより目的が達成される。

この場合、一般式 [1] で表される白金ジエン錯体と、一般式 [3] で表される化合物と、所望のハロゲン原子を導入するためのハロゲン化剤とを同時に存在させて反応させても良いし、また、先ず一般式 [1] で表される白金ジエン錯体と、一般式 [3] で表される化合物とを反応させ、次いでこれに所望のハロゲン原子を導入するためのハロゲン化剤を反応させても良い。

後者の場合、即ち 2 段階で反応を行う場合、最初の反応の後、生成物を単離せず、ワンポットで 2 段階目の反応を行っても良く、ワンポットで行う方がむしろ効率的であり好ましい。

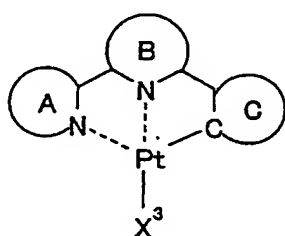
【0018】

また、所望のハロゲン原子を有する一般式 [2] で表される白金錯体を製造し

ようとした場合に、他のハロゲン原子を有する一般式〔2〕で表される白金錯体が既に手元にある場合等は、この白金錯体、即ち、他のハロゲン原子を有する一般式〔2〕で表される白金錯体を所望のハロゲン原子を導入するためのハロゲン化剤と直接反応させればよい。

即ち、例えば、一般式〔2〕において X^1 が塩素である白金錯体と、塩素以外のハロゲンを導入するためのハロゲン化剤とを反応させれば、一般式〔5〕

【化25】



〔5〕

(式中、環A及び環Bは夫々独立して置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環を示し、環Cは置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示し、 X^3 はフッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を示す。また、環Aと環B、環Bと環C、又は環Aと環Bと環Cとが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。) で表される白金錯体を製造することが出来る。

なお、一般式〔5〕で表される白金錯体は全て新規化合物である。

【0019】

上記一般式〔2〕、〔3〕、〔4〕及び〔5〕において、環A及び環Bで示される置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環としては、夫々独立して、含窒素芳香族複素環、置換含窒素芳香族複素環が挙げられる。

含窒素芳香族複素環は、例えば、炭素数2～15で、少なくとも1個の窒素原子を異種原子として有する複素環式基であり、更に1個～3個の例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子等の異種原子を有してもよい。また、前記含窒素芳香族複素環は、5～8員、好ましくは5又は6員の単環の含窒素芳香族複素環、多環又は縮合環の含窒素芳香族複素環である。

含窒素芳香族複素環の具体例としては、例えば、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、キノリン環、イソキノリン環、キノキサリン環、フタラジン環、キナゾール環、ナフチリジン環、シンノリン環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環等が挙げられる。

【0020】

置換含窒素芳香族複素環としては、上記含窒素芳香族複素環の少なくとも1個の水素原子が置換基で置換された含窒素芳香族複素環が挙げられる。前記置換基としては、炭化水素基、置換炭化水素基、脂肪族複素環基、置換脂肪族複素環基、芳香族複素環基、置換芳香族複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、ハロゲン原子、アルキレンジオキシ基、アミノ基、置換アミノ基、ヒドラジノ基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキサム酸基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、置換スルファモイル基、カルバモイル基、置換カルバモイル基、スルホ基、スルホニル基、スルフィノ基、スルフィニル基、ウレイド基、置換ウレイド基、メルカプト基、リン酸アミド基、シリル基、置換シリル基等が挙げられる。

【0021】

炭化水素基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。

アルキル基としては、直鎖状でも、分岐状でも或いは環状でもよい、例えば炭素数1～15、好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～6のアルキル基が挙げられ、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、2-プロピル基、*n*-ブチル基、2-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、2-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、2,2-ジメチルプロピル基、*n*-ヘキシル基、2-ヘキシル基、3-ヘキシル基、*tert*-ヘキシル基、2-メチルペンチル基、3-

メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、2-メチルペンタン-3-イル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

アルケニル基としては、直鎖状でも分岐状でもよい、例えば炭素数2~15、好ましくは炭素数2~10、より好ましくは炭素数2~6のアルケニル基が挙げられ、具体的にはエテニル基、プロペニル基、1-ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等が挙げられる。

アルキニル基としては、直鎖状でも分岐状でもよい、例えば炭素数2~15、好ましくは炭素数2~10、より好ましくは炭素数2~6のアルキニル基が挙げられ、具体的にはエチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、3-ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基等が挙げられる。

アリール基としては、例えば炭素数6~14のアリール基が挙げられ、具体的にはフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニル基等が挙げられる。

アラルキル基としては、前記アルキル基の少なくとも1個の水素原子が前記アリール基で置換された基が挙げられ、例えば炭素数7~12のアラルキル基が好ましく、具体的にはベンジル基、2-フェネチル基、1-フェニルプロピル基、3-ナフチルプロピル基等が挙げられる。

【0022】

脂肪族複素環基としては、例えば、炭素数2~14で、異種原子として少なくとも1個、好ましくは1~3個の例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含んでいる、5~8員、好ましくは5又は6員の単環の脂肪族複素環基、多環又は縮合環の脂肪族複素環基が挙げられる。脂肪族複素環基の具体例としては、例えば、ピロリジルー2-オン基、ピペリジノ基、ピペラジニル基、モルホリノ基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロピラニル基等が挙げられる。

芳香族複素環基としては、例えば、炭素数2~15で、異種原子として少なくとも1個、好ましくは1~3個の窒素原子、酸素原子、硫黄原子等の異種原子を含んでいる、5~8員、好ましくは5又は6員の単環式ヘテロアリール基、多環式又は縮合環式のヘテロアリール基が挙げられ、具体的にはフリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリミジル基、ピラジル基、ピリダジル基、ピラゾリル基、イ

ミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリル基、フタラジル基、キナゾリル基、ナフチリジル基、シンノリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基等が挙げられる。

【0023】

アルコキシ基としては、直鎖状でも分岐状でも或いは環状でもよい、例えば炭素数1～6のアルコキシ基が挙げられ、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、2-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、2-メチルブトキシ基、3-メチルブトキシ基、2, 2-ジメチルプロピルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、2-メチルペンチルオキシ基、3-メチルペンチルオキシ基、4-メチルペンチルオキシ基、5-メチルペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。

アリールオキシ基としては、例えば炭素数6～14のアリールオキシ基が挙げられ、具体的にはフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントリルオキシ基等が挙げられる。

アラルキルオキシ基としては、例えば炭素数7～12のアラルキルオキシ基が挙げられ、具体的にはベンジルオキシ基、2-フェネチルオキシ基、1-フェニルプロポキシ基、2-フェニルプロポキシ基、3-フェニルプロポキシ基、1-フェニルブトキシ基、2-フェニルブトキシ基、3-フェニルブトキシ基、4-フェニルブトキシ基、1-フェニルペンチルオキシ基、2-フェニルペンチルオキシ基、3-フェニルペンチルオキシ基、4-フェニルペンチルオキシ基、5-フェニルペンチルオキシ基、1-フェニルヘキシルオキシ基、2-フェニルヘキシルオキシ基、3-フェニルヘキシルオキシ基、4-フェニルヘキシルオキシ基、5-フェニルヘキシルオキシ基、6-フェニルヘキシルオキシ基等が挙げられる。

ヘテロアリールオキシ基としては、例えば、異種原子として少なくとも1個、好ましくは1～3個の窒素原子、酸素原子、硫黄原子等の異種原子を含んでいる、炭素数2～14のヘテロアリールオキシ基が挙げられ、具体的には、2-ピリ

ジルオキシ基、2-ピラジルオキシ基、2-ピリミジルオキシ基、2-キノリルオキシ基等が挙げられる。

【0024】

アルコキシカルボニル基としては、直鎖状でも分岐状でも或いは環状でもよい、例えば炭素数2～19のアルコキシカルボニル基が挙げられ、具体的にはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、2-プロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、ラウリルオキシカルボニル基、ステアリルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基等が挙げられる。

アリールオキシカルボニル基としては、例えば炭素数7～20のアリールオキシカルボニル基が挙げられ、具体的にはフェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等が挙げられる。

アラルキルオキシカルボニル基としては、例えば炭素数8～15のアラルキルオキシカルボニル基が挙げられ、具体的にはベンジルオキシカルボニル基、フェネチルオキシカルボニル基、9-フルオレニルメチルオキシカルボニル等が挙げられる。

アシル基としては、直鎖状でも分岐状でもよい、例えば、脂肪酸カルボン酸、芳香族カルボン酸等のカルボン酸由来の炭素数1～18のアシル基が挙げられ、具体的にはホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ピバロイル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基、ラウロイル基、ステアロイル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

アシルオキシ基としては、カルボン酸由来の例えば炭素数2～18のアシルオキシ基が挙げられ、具体的にはアセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ペンタノイルオキシ基、ヘキサノイルオキシ基、ラウロイルオキシ基、ステアロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。

【0025】

アルキルチオ基としては、直鎖状でも分岐状でも或いは環状でもよい、例えば

炭素数 1～6 のアルキルチオ基が挙げられ、具体的にはメチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、2-プロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、2-ブチルチオ基、イソブチルチオ基、*tert*-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基等が挙げられる。

アリールチオ基としては、例えば炭素数 6～14 のアリールチオ基が挙げられ、具体的にはフェニルチオ基、ナフチルチオ基等が挙げられる。

アラルキルチオ基としては、例えば炭素数 7～12 のアラルキルチオ基が挙げられ、具体的にはベンジルチオ基、2-フェネチルチオ基等が挙げられる。

ヘテロアリールチオ基としては、例えば、異種原子として少なくとも 1 個、好ましくは 1～3 個の窒素原子、酸素原子、硫黄原子等の異種原子を含んでいる、炭素数 2～14 のヘテロアリールチオ基が挙げられ、具体的には、例えば 4-ピリジルチオ基、2-ベンズイミダゾリルチオ基、2-ベンズオキサゾリルチオ基、2-ベンズチアゾリルチオ基等が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

アルキレンジオキシ基としては、例えば炭素数 1～3 のアルキレンジオキシ基が挙げられ、具体的にはメチレンジオキシ基、エチレンジオキシ基、プロピレンジオキシ基等が挙げられる。

【0026】

置換炭化水素基としては、例えば、置換アルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基、置換アリール基、置換アラルキル基等が挙げられる。

置換アルキル基としては、上記アルキル基の少なくとも 1 個の水素原子がアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基又は置換アミノ基等の置換基で置換されたアルキル基が挙げられる。アルキル基、アルコキシ基及びハロゲン原子は、上記と同じであり、また、置換アミノ基は、後述する置換アミノ基と同じである。ハロゲン原子で置換されたアルキル基、即ちハロゲン化アルキル基としては、上記アルキル基の少なくとも 1 個の水素原子がハロゲン原子によりハロゲン化（例えばフッ素化、塩素化、臭素化、ヨウ素化等）された炭素数 1～15、好ましくは炭素数 1～10、より好ましくは炭素数 1～6 のハロゲン化アルキル

基が挙げられ、具体的にはクロロメチル基、ブロモメチル基、トリフルオロメチル基、2-クロロエチル基、3-ブロモプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等が挙げられる。

置換アリール基としては、上記アリール基の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、置換アミノ基等の置換基で置換されたアリール基、上記アリール基の隣接した2個の水素原子がアルキレンジオキシ基等の置換基で置換されたアリール基が挙げられる。アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、置換アミノ基及びアルキレンジオキシ基は、上記と同じであり、また、置換アミノ基は、後述する置換アミノ基と同じである。アルキル基で置換されたアリール基の具体例としては、トリル基、キシリル基等が挙げられる。

置換アラルキル基としては、上記アラルキル基の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、置換アミノ基等の置換基で置換されたアラルキル基、上記アラルキル基中のアリール基の隣接した2個の水素原子がアルキレンジオキシ基等の置換基で置換されたアラルキル基が挙げられる。アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子及び置換アミノ基は、上記と同じであり、また、置換アミノ基は、後述する置換アミノ基と同じである。

【0027】

置換脂肪族複素環基としては、上記脂肪族複素環基の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等の置換基で置換された脂肪族複素環基が挙げられる。アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基及びハロゲン原子は、上記と同じである。

置換芳香族複素環基としては、上記芳香族複素環基の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等の置換基で置換された芳香族複素環基が挙げられる。アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基及びハロゲン原子は、上記と同じである。

【0028】

置換アルコキシ基としては、上記アルコキシ基の少なくとも1個の水素原子が

アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基又は置換アミノ基等の置換基で置換されたアルコキシ基が挙げられる。アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基及びハロゲン原子は、上記と同じであり、また、置換アミノ基は、後述する置換アミノ基と同じである。

置換アリールオキシ基としては、上記アリールオキシ基の少なくとも 1 個の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、置換アミノ基等の置換基で置換されたアリールオキシ基、上記アリールオキシ基の隣接した 2 個の水素原子がアルキレンジオキシ基等で置換されたアリールオキシ基が挙げられる。アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子及びアルキレンジオキシ基は、上記と同じであり、また、置換アミノ基は、後述する置換アミノ基と同じである。

置換アラルキルオキシ基としては、上記アラルキルオキシ基の少なくとも 1 個の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、置換アミノ基等の置換基で置換されたアラルキルオキシ基、上記アラルキルオキシ基中のアリール基の隣接した 2 個の水素原子がアルキレンジオキシ基等の置換基で置換されたアラルキルオキシ基が挙げられる。アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子及びアルキレンジオキシ基は、上記と同じであり、また、置換アミノ基は、後述する置換アミノ基と同じである。

【0029】

置換アミノ基としては、アミノ基の 1 個又は 2 個の水素原子が保護基等の置換基で置換されたアミノ基が挙げられる。保護基としては、アミノ保護基として用いられるものであれば何れも使用可能であり、例えば「PROTECTIVE GROUPS IN ORGANIC SYNTHESIS Second Edition (JOHN WILEY & SONS, INC.)」にアミノ保護基として記載されているもの等が挙げられる。アミノ保護基の具体例としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基等が挙げられる。

アルキル基、アリール基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基及びアラルキルオキシカルボニル基は、上記と同

じである。アルキル基で置換されたアミノ基、即ちアルキル置換アミノ基の具体例としては、N-メチルアミノ基、N, N-ジメチルアミノ基、N, N-ジエチルアミノ基、N, N-ジイソプロピルアミノ基、N-シクロヘキシルアミノ基等のモノ又はジアルキルアミノ基が挙げられる。アリール基で置換されたアミノ基、即ちアリール置換アミノ基の具体例としては、N-フェニルアミノ基、N, N-ジフェニルアミノ基、N-ナフチルアミノ基、N-ナフチル-N-フェニルアミノ基等のモノ又はジアリールアミノ基が挙げられる。アラルキル基で置換されたアミノ基、即ちアラルキル置換アミノ基の具体例としては、N-ベンジルアミノ基、N, N-ジベンジルアミノ基等のモノ又はジアラルキルアミノ基が挙げられる。アシル基で置換されたアミノ基、即ちアシルアミノ基の具体例としては、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ピバロイルアミノ基、ペンタノイルアミノ基、ヘキサノイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等が挙げられる。アルコキシカルボニル基で置換されたアミノ基、即ちアルコキシカルボニルアミノ基の具体例としては、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、n-プロポキシカルボニルアミノ基、n-ブトキシカルボニルアミノ基、tert-ブトキシカルボニルアミノ基、ペンチルオキシカルボニルアミノ基、ヘキシルオキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。アリールオキシカルボニル基で置換されたアミノ基、即ちアリールオキシカルボニルアミノ基の具体例としては、アミノ基の1個の水素原子が前記したアリールオキシカルボニル基で置換されたアミノ基が挙げられ、具体的にはフェノキシカルボニルアミノ基、ナフチルオキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。アラルキルオキシカルボニル基で置換されたアミノ基、即ちアラルキルオキシカルボニルアミノ基の具体例としては、ベンジルオキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。

【0030】

スルホニルアミノ基としては、例えば $R-SO_2-NH-$ （Rは、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、置換アラルキル基等を示す。）で表される置換スルホニルアミノ基が挙げられる。前記Rで示されるアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基及び置換アラルキル基は、上記と同じである。スルホニルアミノ基の具体例と

しては、メタンスルホニルアミノ基、p-トルエンスルホニルアミノ基等が挙げられる。

置換スルファモイル基としては、スルファモイル基中のアミノ基の1個又は2個の水素原子が上記アルキル基、上記置換アルキル基、上記アリール基、上記置換アリール基、上記アラルキル基、上記置換アラルキル基等の置換基で置換されたスルファモイル基が挙げられ、具体的にはN-メチルスルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基、N-フェニルスルファモイル基等が挙げられる。

置換カルバモイル基としては、カルバモイル基中のアミノ基の1個又は2個の水素原子が上記アルキル基、上記置換アルキル基、上記アリール基、上記置換アリール基、上記アラルキル基、上記置換アラルキル基等の置換基で置換されたカルバモイル基が挙げられ、具体的にはN-メチルカルバモイル基、N,N-ジエチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基等が挙げられる。

スルホニル基としては、例えば $R-SO_2-$ (Rは、前記と同じ。)で表される置換スルホニル基が挙げられる。スルホニル基の具体例としては、メタンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基等が挙げられる。

スルフィニル基としては、例えば $R-SO-$ (Rは、前記と同じ。)で表される置換スルフィニル基が挙げられる。スルフィニル基の具体例としては、メタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基等が挙げられる。

【0031】

置換ウレイド基としては、ウレイド基中のアミノ基の1個又は2個の水素原子及び/又はウレイド基中のイミノ基の1個の水素原子が上記アルキル基、上記置換アルキル基、上記アリール基、上記置換アリール基、上記アラルキル基、上記置換アラルキル基等の置換基で置換されたウレイド基が挙げられ、具体的にはN-メチルウレイド基、N-フェニルウレイド基等が挙げられる。

リン酸アミド基としては、リン酸アミド基中のリン酸基の少なくとも1個の水素原子が上記アルキル基、上記置換アルキル基、上記アリール基、上記置換アリール基、上記アラルキル基、上記置換アラルキル基等の置換基で置換された置換リン酸アミド基が挙げられ、具体的にはジエチルリン酸アミド基、フェニルリン

酸アミド基等が挙げられる。

置換シリル基としては、例えば、シリル基の3個の水素原子が上記アルキル基、上記置換アルキル基、上記アリール基、上記置換アリール基、上記アラルキル基、上記置換アラルキル基等の置換基で置換されたトリ置換シリル基が挙げられ、具体的にはトリメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、tert-ブチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。

【0032】

これらの置換基の中でも、置換炭化水素基、置換脂肪族複素環基、置換芳香族複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、アルキレンジオキシ基、置換アミノ基、ヒドラジノ基、ヒドロキサム酸基、置換スルファモイル基、置換カルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、置換ウレイド基、リン酸アミド基又は置換シリル基は、上記置換基の群から選ばれる基によって更に置換されている。よい。

【0033】

一般式[2]、[3]、[4]及び[5]において、環Cは、炭素原子で白金原子に結合する環であり、単環でも多環でも或いは縮合環でもよく、また、環Bと縮合環を形成していてもよい。環Cで示される置換基を有していてもよいアリール基としては、アリール基、置換アリール基が挙げられる。また、置換基を有していてもよい芳香族複素環基としては、芳香族複素環基、置換芳香族複素環基が挙げられる。

アリール基としては、単環式でも多環式でも或いは縮合環式のアリール基でもよく、例えば炭素数6～14のアリール基が挙げられ、具体的にはフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニル基等が挙げられる。

置換アリール基としては、上記アリール基の少なくとも1個の水素原子が置換基で置換されたアリール基が挙げられる。前記置換基としては、環A、環Bにおける置換基で詳述した置換基と同様の基が挙げられる。

芳香族複素環基としては、例えば、炭素数 2～15 で、異種原子として少なくとも 1 個、好ましくは 1～3 個の窒素原子、酸素原子、硫黄原子等の異種原子を含んでいる、5～8 員、好ましくは 5 又は 6 員の単環式ヘテロアリール基、多環式又は縮合環式のヘテロアリール基が挙げられ、具体的にはフリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリミジル基、ピラジル基、ピリダジル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリル基、フタラジル基、キナゾリル基、ナフチリル基、シンノリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基等が挙げられる。

置換芳香族複素環基としては、上記芳香族複素環基の少なくとも 1 個の水素原子が置換基で置換された置換芳香族複素環基が挙げられる。前記置換基としては、環 A、環 B における置換基で詳述した置換基と同様の基が挙げられる。

【0034】

また、環 A 及び環 B が互いに結合して縮合環を形成する場合の該縮合環の具体例としては、例えば、1, 10-フェナンスロリン環、4, 5-ジアザフルオレン-9-オン環等が挙げられる。

更に、環 B 及び環 C が結合して縮合環を形成する場合の該縮合環の具体例としては、例えば、1, 7-フェナンスロリン環、7, 8-ベンゾキノリン環等が挙げられる。

なお、環 A、環 B 及び環 C の三つの環が互いに結合して縮合環を形成していてもよい。

【0035】

一般式 [1] 及び [2] において、 X^1 で示されるハロゲン原子、及び一般式 [4] において、 X^2 で示されるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。但し、 X^1 と X^2 が同じハロゲン原子を表すことはない。

また、一般式 [1] において、 X^1 で示される 2 個のハロゲン原子は、同じであっても異なっても良いが、同一のハロゲン原子が好ましく、更には、合成のし易さという点から、これら同一のハロゲン原子が塩素原子であることがより

好ましい。

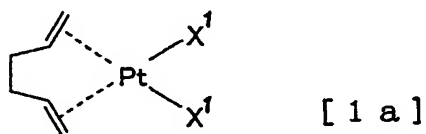
【0036】

一般式 [1] において、Dで示される非共役ジエン化合物としては、環状でも非環状でもよく、非共役ジエン化合物が環状非共役ジエン化合物である場合には、単環状、多環状、縮合環状、架橋環状の何れであってもよい。また、非共役ジエン化合物は、置換基で置換された非共役ジエン化合物、即ち置換非共役ジエン化合物でもよい。前記置換基は、本発明の製造法に悪影響を与えない置換基であれば特に限定されないが、該置換基としては、上記一般式 [2]、[3]、[4] 及び [5] の環A及び環Bの置換基として述べた置換基と同様の基が挙げられる。これら非共役ジエン化合物は、中でも 1, 5-シクロオクタジエン、ビシクロ [2, 2, 1] ヘプター 2, 5-ジエン、1, 5-ヘキサジエン等が好ましく、より好ましい非共役ジエン化合物は、1, 5-ヘキサジエン等が挙げられる。

【0037】

本発明の製造法において用いられる上記一般式 [1] で表される白金ジエン錯体の好ましい具体例としては、例えば、下記一般式 [1a]

【化26】



(式中、X¹ は前記と同じ。) で表される白金ジエン錯体等が挙げられる。中でも一般式 [1a] において X¹ が塩素原子である、[(1, 2, 5, 6-η⁴)-1, 5-ヘキサジエニル] 二塩化白金 (II) 等がより好ましい。

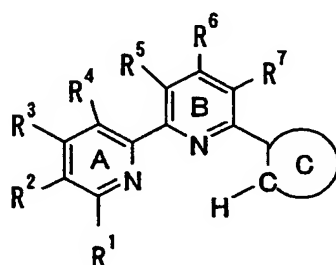
【0038】

本発明の製造法において、一般式 [1] で表される白金ジエン錯体と反応させる上記一般式 [3] で表される化合物は、環A、環Bおよび環Cを有する化合物であり、環A及び環Bで白金原子に配位し、且つ環C上の炭素原子で白金原子に結合する機能を有する化合物である。

環A、環B及び環Cについては既に説明した通りである。

一般式 [3] で表される化合物の好ましい例としては、例えば、下記一般式 [3 a]

【化 27】



[3 a]

(式中、環A、環B、環C及びR¹～R⁷は、後で述べる一般式 [2 a] で表されるオルソメタル化白金錯体のそれらと同じ。) で表される化合物が挙げられる。

一般式 [3] で表される化合物の好ましい具体例としては、例えば、後で述べる本発明の白金錯体 (三座配位子を有し、且つハロゲン原子を有するオルソメタル化白金錯体) の好ましい具体例の構造式から、白金とハロゲン原子を除いた部分からなるもの等が挙げられる。

【0039】

本発明の製造法において、所望のハロゲン原子を有する一般式 [2] で表される白金錯体を製造しようとした場合に、所望のハロゲン原子を有する一般式 [1] で表される白金ジエン錯体が、入手困難、或いは合成が容易でない等の場合に用いられるハロゲン化剤としては、例えば、金属ハロゲン化物、ハロゲン化リン、ハロゲン類等の無機ハロゲン化剤や有機ハロゲン化剤等が挙げられる。

金属ハロゲン化物としては、例えば、フッ化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、フッ化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、フッ化カリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、フッ化セシウム、塩化セシウム、臭化セシウム、ヨウ化セシウム等のアルカリ金属ハロゲン化物、フッ化マグネシウム、塩化マグネシウム、臭化マグネ

シウム、ヨウ化マグネシウム、塩化カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム等のアルカリ土類金属ハロゲン化物等が挙げられる。

ハロゲン化リンとしては、例えば、三塩化リン、三臭化リン等が挙げられる。

ハロゲン類としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン類が挙げられる。

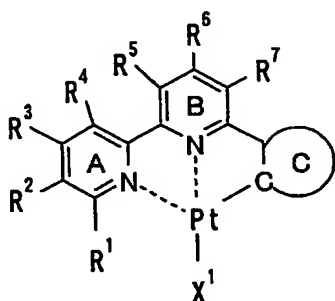
有機ハロゲン化剤としては、例えば、N-クロロコハク酸イミド、N-ブロモコハク酸イミド等のコハク酸イミド類等が挙げられる。

これらハロゲン化剤の中で、金属ハロゲン化物が特に好ましい。

【0040】

本発明の製造法により得られる一般式〔2〕で表される白金錯体の好ましい例としては、例えば、下記一般式〔2a〕で表されるオルソメタル化白金錯体等が挙げられる。

【化28】



〔2a〕

(式中、環A及び環Bは夫々独立して、ピリジン環を含んでなる環を示し、環Cは、アリール基、置換アリール基、芳香族複素環基又は置換芳香族複素環基を示し、R¹～R⁷はそれぞれ独立して、水素原子又は置換基を示し、X¹はハロゲン原子を示す。また、環Aと環B、環Bと環C、又は環Aと環Bと環Cとが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。)

【0041】

一般式〔2a〕において、R¹～R⁷で示される置換基としては、先に、一般式〔2〕、〔3〕、〔4〕及び〔5〕の説明において、環A及び環Bの置換基と

して挙げた置換基と全く同じものが挙げられる。なお、前記置換基がアルキレンジオキシ基である場合には、隣接する基、即ち環AにおいてはR¹及びR²、R²及びR³、R³及びR⁴が、また、環BにおいてはR⁵及びR⁶、R⁶及びR⁷が、アルキレンジオキシ基で置換されている。

環Aで示される、ピリジン環を含んでなる環（以下、ピリジン環Aと略す。）は、単環でも多環でも或いは縮合環でもよい。ピリジン環Aが縮合環である場合には、R¹及びR²、R²及びR³、R³及びR⁴が互いに結合して環を形成していてもよい。また、ピリジン環Aが縮合環である場合にも、上記置換基を有していてもよい。更に、ピリジン環Aが多環である場合には、R¹、R²、R³又はR⁴の少なくとも1つの置換基がアリール基や芳香族複素環基であり、ピリジン環、アリール基及び芳香族複素環基は、更に上記置換基を有していてもよい。

【0042】

環Bで示される、ピリジン環を含んでなる環（以下、ピリジン環Bという。）も、単環でも多環でも或いは縮合環でもよい。ピリジン環Bが縮合環である場合には、R⁵及びR⁶、R⁶及びR⁷が互いに結合して環を形成していてもよい。また、ピリジン環Bが縮合環である場合にも、上記置換基を有していてもよい。更に、ピリジン環Bが多環である場合には、R⁵、R⁶又はR⁷の少なくとも1つの置換基がアリール基や芳香族複素環基であり、ピリジン環、アリール基及び芳香族複素環基は、更に上記置換基を有していてもよい。

環Aと環Bとが互いに結合して縮合環を形成する場合には、例えばR⁴とR⁵とが結合して環を形成することが挙げられる。前記縮合環は、更に上記置換基を有していてもよい。

【0043】

環Cは、アリール基、置換アリール基、芳香族複素環基又は置換芳香族複素環基を示す。これらアリール基、置換アリール基、芳香族複素環基及び置換芳香族複素環基としては、先に、一般式〔2〕、〔3〕、〔4〕及び〔5〕の説明において、環Cとして挙げた基と全く同じ基が挙げられるが、好ましいアリール基及び芳香族複素環基は以下の通りである。

好ましいアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフ

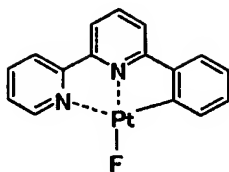
エニル基等が挙げられる。好ましい芳香族複素環基としては、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリミジル基、ピラジル基、ピリダジル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリル基、フタラジル基、キナゾリル基、ナフチリジル基、シンノリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基等が挙げられる。これら好ましいアリアル基及び芳香族複素環基は、先に述べた如き置換基を有していてもよい。また、環Aと環Bと環Cとが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。

【0044】

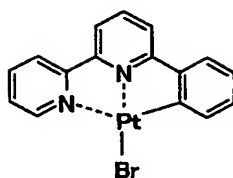
本発明の一般式〔5〕で表される白金錯体の好ましい具体例としては、例えば、下記(1-1)～(1-21)で表される白金錯体等が挙げられる。

【化 29】

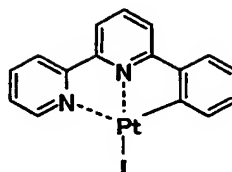
(1-1)



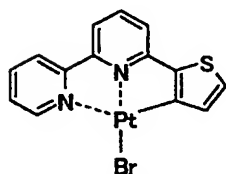
(1-2)



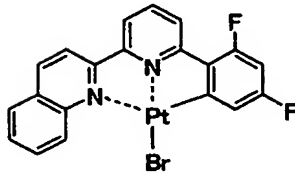
(1-3)



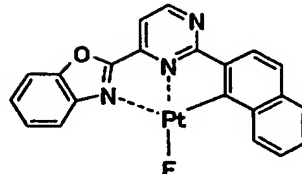
(1-4)



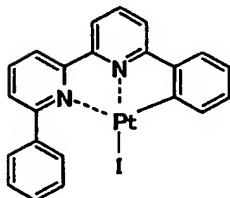
(1-5)



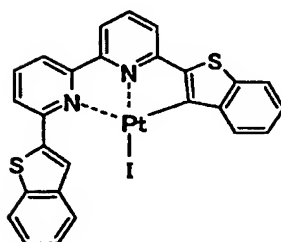
(1-6)



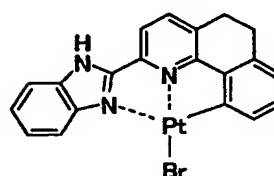
(1-7)



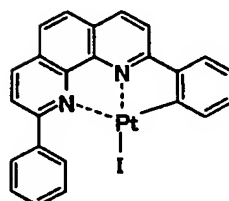
(1-8)



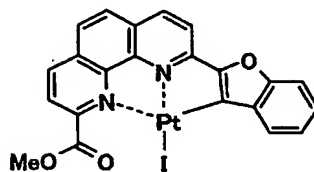
(1-9)



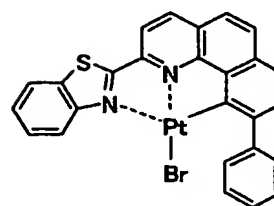
(1-10)



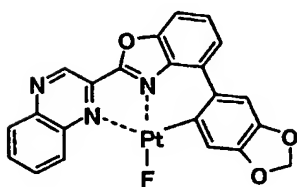
(1-11)



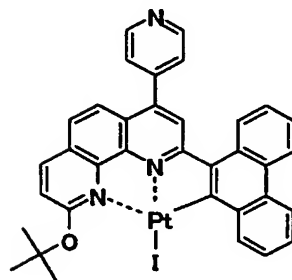
(1-12)



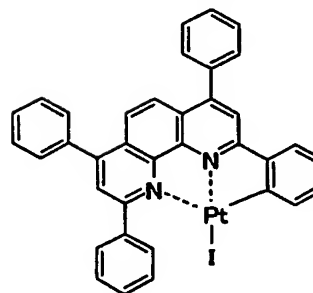
(1-13)



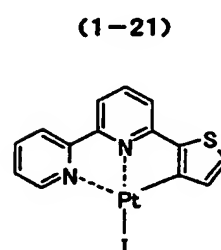
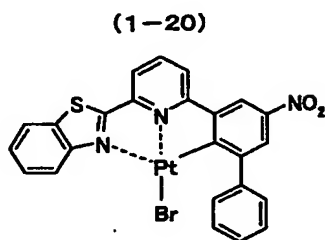
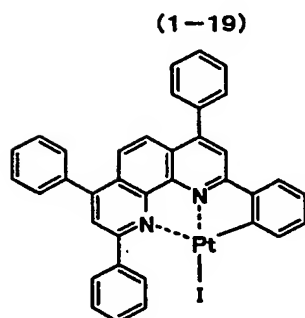
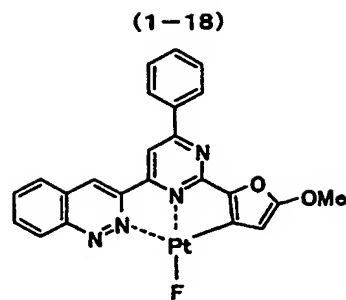
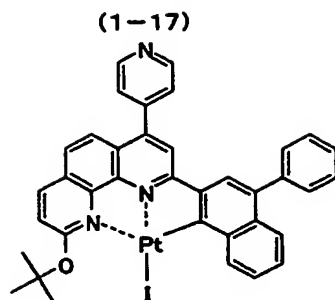
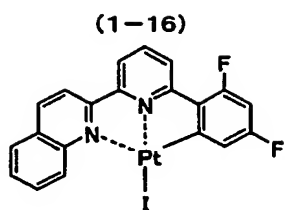
(1-14)



(1-15)



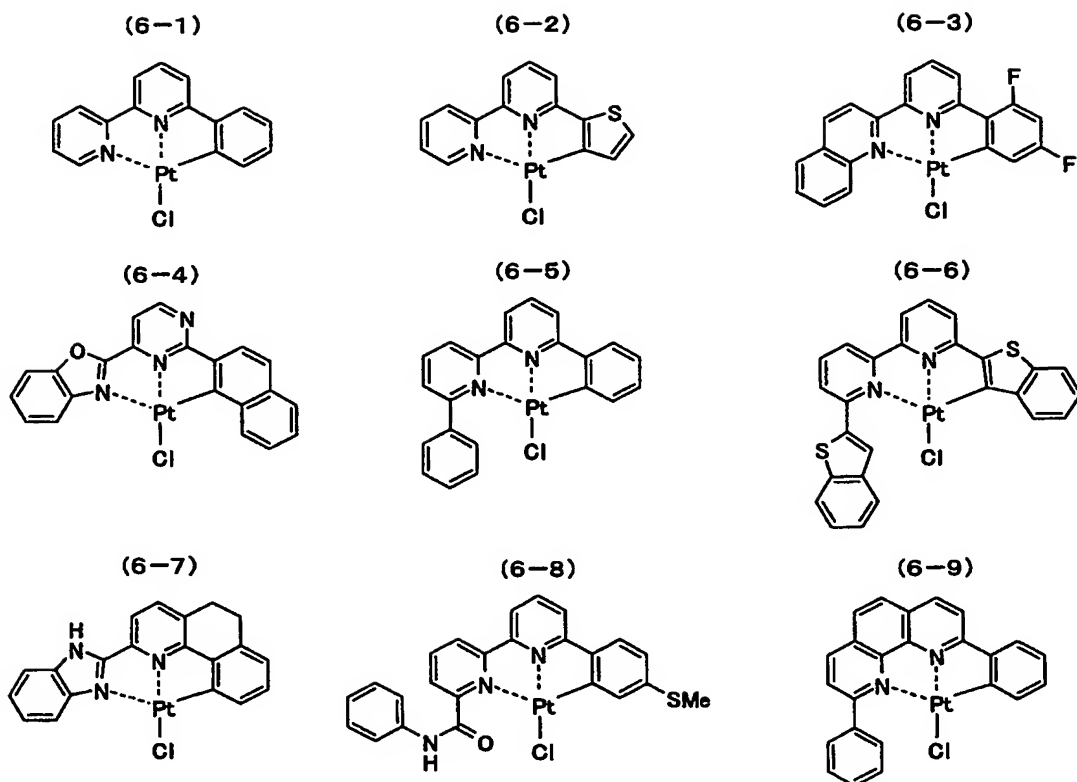
【化 30】



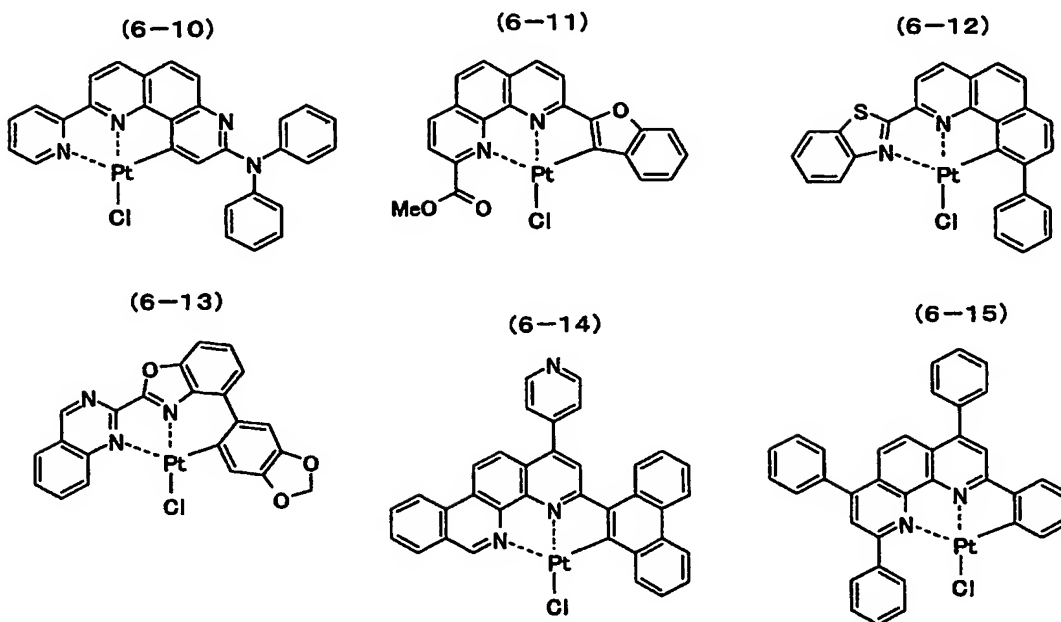
【0045】

本発明の製造法により得られる一般式〔2〕又は一般式〔4〕で表される白金錯体の具体例としては、上記一般式〔5〕で表される白金錯体の好ましい具体例として例示した(1-1)～(1-21)で表される白金錯体の他に、下記(6-1)～(6-15)で表される白金錯体等が挙げられる。

【化 3 1】



【化 3 2】

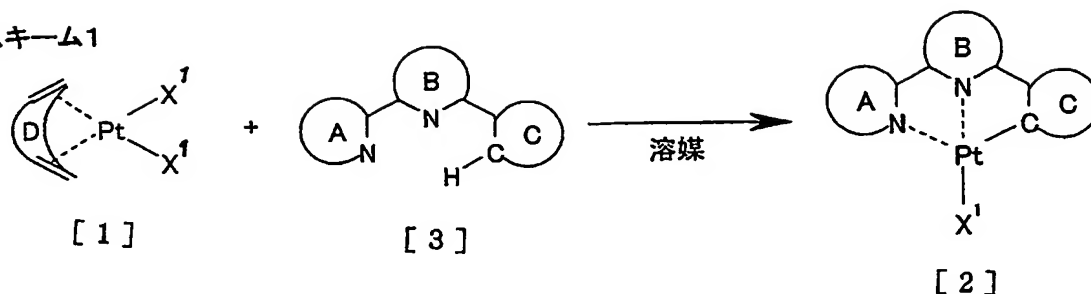


【0046】

次に、本発明の製造法を下記反応スキーム 1～3 を用いて説明する。

【式1】

スキーム1



【0047】

スキーム1は、一般式[1]で表される白金ジエン錯体（以下、白金ジエン錯体[1]と略す。）を白金源として用いる、一般式[2]で表される白金錯体（以下、白金錯体[2]と略す。）の製造法（以下、製造法1と略す。）を説明した式である。

白金錯体[2]は、白金ジエン錯体[1]と一般式[3]で示される化合物（以下、化合物[3]と略す。）とを適当な溶媒の存在下、必要に応じて不活性ガス雰囲気下で反応させることにより容易に製造することができる。

なお、当該製造法は、必要に応じて超音波発生装置を併用して反応を行ってもよい。

【0048】

白金ジエン錯体[1]及び化合物[3]の使用量は、白金ジエン錯体[1]に対して、化合物[3]を通常0.5～20当量、好ましくは0.8～5当量の範囲から適宜選択される。

【0049】

製造法1は、溶媒の存在下で行うことが好ましい。

溶媒としては、例えば、N，N-ジメチルホルムアミド、ホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトニトリル等の含シアノ有機化合物類、ジクロロメタン、1，2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、o-ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トル

エン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、ジメトキシエタン、エチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、メタノール、エタノール、2-プロパノール、n-ブタノール、2-エトキシエタノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,2-プロパンジオール、グリセリン等の多価アルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、水等が挙げられる。これら溶媒は、夫々単独で用いても二種以上適宜組み合わせて用いてもよい。好ましい溶媒としては、エチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、メタノール、エタノール、2-プロパノール、n-ブタノール、2-エトキシエタノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,2-プロパンジオール、グリセリン等の多価アルコール類、水等が挙げられる。これら好ましい溶媒は、夫々単独で用いても二種以上適宜組み合わせて用いてもよい。

溶媒の使用量は、反応が十分に進行できる量であれば特に制限はないが、白金ジエン錯体〔1〕に対して、通常1~200倍容量、好ましくは1~50倍容量の範囲から適宜選択される。

【0050】

製造法1は、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましいが、不活性ガスとしては窒素ガス、アルゴンガス等が挙げられる。

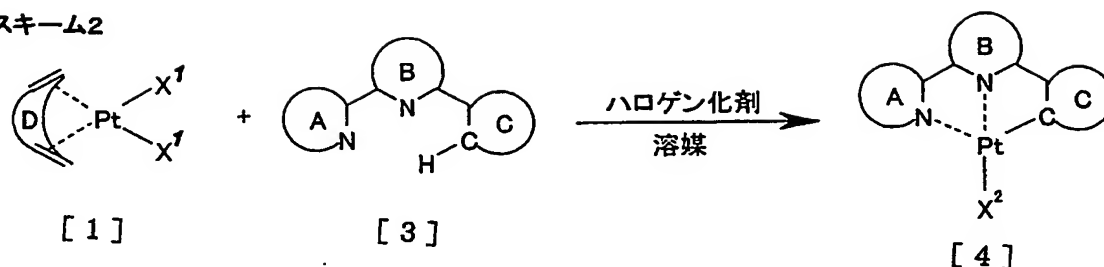
反応温度は、通常25~300℃、好ましくは60~200℃、より好ましくは80~150℃の範囲から適宜選択される。

反応時間は、反応温度その他の反応条件により自ずから異なるが、通常10分~72時間、好ましくは30分~48時間、より好ましくは1~12時間の範囲から適宜選択される。

【0051】

【式2】

スキーム2



【0052】

スキーム2は、白金ジエン錯体 [1] と化合物 [3]、及び所望のハロゲン原子を導入するためのハロゲン化剤の三者を反応させる、所望のハロゲン原子を有する白金錯体 [2] (以下、これを白金錯体 [4] と称す。) の製造法 (以下、製造法2と略す。) を説明した式である。

白金錯体 [4] は、白金ジエン錯体 [1]、化合物 [3] 及び所望のハロゲン原子を導入するためのハロゲン化剤を混合し、適当な溶媒の存在下、必要に応じて不活性ガス雰囲気下で反応させることにより容易に製造することができる。

また、先ず白金ジエン錯体 [1] と化合物 [3] とを適当な溶媒の存在下、必要に応じて不活性ガス雰囲気下で反応させ、反応終了後、後処理等を行って生成物を単離し、次いで、得られた白金錯体 [2] を適当な溶媒の存在下、必要に応じて不活性ガス雰囲気下で、所望のハロゲン原子を導入するためのハロゲン化剤と反応させることによっても白金錯体 [4] を容易に得ることが出来る。

この場合、白金ジエン錯体 [1] と化合物 [3] とを反応させて得られた白金錯体 [2] を単離等の後処理等を行わず、白金ジエン錯体 [1] と化合物 [3] との反応系中に直接ハロゲン化剤を添加することにより、即ち、ワンポットで反応させることにより、更に効率よく、容易に白金錯体 [4] を製造することができる。なお、ハロゲン化剤は、そのまま反応系中に添加しても、溶媒に溶解して添加してもよい。また、溶媒は、必要に応じて添加してもよい。

【0053】

本製造法において用いられるハロゲン化剤の種類及び好ましいハロゲン化剤に

については先に述べたとおりである。

ハロゲン化剤の使用量は、白金錯体 [2] に対して、通常 1～100 当量、好ましくは 1～20 当量、より好ましくは 1～10 当量の範囲から適宜選択される。

なお、ここで使用するハロゲン化剤は、前記したように、所望のハロゲン原子を導入するためのハロゲン化剤であるから、当然のことながら $X^1 \neq X^2$ である。即ち、白金ジエン錯体 [1] の X^1 が Cl (塩素原子) である場合には、ハロゲン化剤として、塩素化剤 (塩化物) 以外のハロゲン化剤 (フッ物、臭化物、ヨウ化物等) を用いる。同様に、 $X^1 = F$ (フッ素原子) である場合には、ハロゲン化剤として、フッ素化剤 (フッ化物) 以外のハロゲン化剤 (塩化物、臭化物、ヨウ化物等)、 $X^1 = Br$ (臭素原子) である場合には、ハロゲン化剤として、臭素化剤 (臭化物) 以外のハロゲン化剤 (フッ化物、塩化物、ヨウ化物等)、 $X^1 = I$ (ヨウ素原子) である場合には、ハロゲン化剤として、ヨウ素化剤 (ヨウ化物) 以外のハロゲン化剤 (フッ化物、塩化物、臭化物等) を用いる。

【0054】

白金ジエン錯体 [1] 及び化合物 [3] の使用量は製造法 1 のそれと同じである。また、溶媒の種類も製造法 1 のそれと同じである。

溶媒の使用量は、反応が十分に進行できる量であれば特に制限はないが、白金ジエン錯体 [1]、化合物 [3] 及びハロゲン化剤の三者を混合し反応させる場合、及び白金ジエン錯体 [1] と化合物 [3] とを先ず反応させる場合の溶媒の使用量は製造法 1 のそれと同じである。また、白金錯体 [2] を一旦単離した場合には、その後の反応における溶媒量は、白金錯体 [2] に対して、通常 1～200 倍容量、好ましくは 1～50 倍容量の範囲から適宜選択される。

【0055】

白金ジエン錯体 [1]、化合物 [3] 及びハロゲン化剤の三者を混合し反応させる場合、及び白金ジエン錯体 [1] と化合物 [3] とを先ず反応させる場合の反応温度及び反応時間は、製造法 1 のそれと同じでよい。

また、白金錯体 [2] を一旦単離した場合の白金錯体 [2] とハロゲン化剤との反応温度は、通常 25～300℃、好ましくは 60～200℃、より好ましく

は 80～150℃の範囲から適宜選択され、反応時間は、通常 10 分～72 時間、好ましくは 30 分～48 時間、より好ましくは 1 時間～12 時間の範囲から適宜選択される。

更に、白金ジエン錯体 [1] と化合物 [3] で表される化合物との反応、及びその後のハロゲン化剤との反応をワンポットで行う場合の反応時間は、白金ジエン錯体 [1] と化合物 [3] との反応開始から、10 分～72 時間後、好ましくは 30 分～48 時間後、より好ましくは 1 時間～12 時間後にハロゲン化剤を反応系に添加して、通常 10 分～72 時間、好ましくは 30 分～48 時間、より好ましくは 1～12 時間行えばよい。

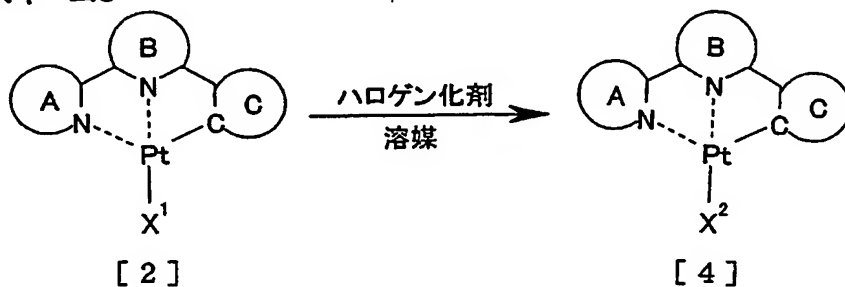
製造法 2 の何れの方法も、必要に応じて超音波発生装置を併用して反応を行ってもよい。

また、製造法 2 の何れの方法も、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましいが、不活性ガスとしては製造法 1 と同じものが挙げられる。

【0056】

【式 3】

スキーム 3



【0057】

スキーム 3 は、白金錯体 [2] を原料化合物として用いる、白金錯体 [4] (所望のハロゲン原子を有する白金錯体 [2]) の製造法 (以下、製造法 3 と略す。) を説明した式である。

白金錯体 [4] は、上記製造法 1 で得られた白金錯体 [2] を使用し、適当な溶媒の存在下、必要に応じて不活性ガス雰囲気下でこれに所望のハロゲン原子を導入するためのハロゲン化剤を反応させることにより容易に製造することができ

る。

ハロゲン化剤の種類及びその使用量、使用するハロゲン化剤、溶媒の種類及びその使用量、反応温度、及び反応時間等は、製造法 2 におけるハロゲン化の工程と同じである。

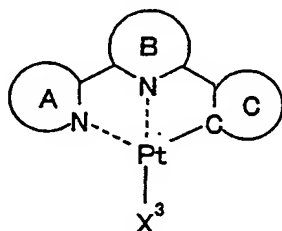
製造法 3 も、必要に応じて超音波発生装置を併用して反応を行ってもよい。

また、製造法 3 も、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましいが、不活性ガスとしては製造法 1 と同じものが挙げられる。

【0058】

製造法 3 において、例えば、一般式 [2] において X^1 が塩素である白金錯体と、塩素以外のハロゲンを導入するためのハロゲン化剤とを反応させれば、一般式 [5]

【化 3 3】



[5]

(式中、環 A 及び環 B は夫々独立して置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環を示し、環 C は置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示し、 X^3 はフッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を示す。また、環 A と環 B、環 B と環 C、又は環 A と環 B と環 C とが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。) で表される白金錯体を製造することが出来る。

なお、一般式 [5] で表される白金錯体は全て新規化合物である。

【0059】

上記製造法 1 ~ 3 において用いられる白金ジエン錯体 [1] 及び化合物 [3] は、市販品を用いても、或いは適宜製造したものを用いてもよい。

【0060】

このようにして得られた白金錯体は、必要に応じて後処理、単離及び精製を行うことができる。後処理の方法としては例えば、反応物の抽出、沈殿物の濾過、溶媒の添加による晶析、溶媒の留去等が挙げられる。これら後処理を単独で或いは適宜併用して行うことができる。単離及び精製の方法としては、例えば、カラムクロマトグラフィー、再結晶、昇華等が挙げられ、これらを単独で或いは適宜併用して行うことができる。

【0061】

本発明の白金錯体〔5〕及び本発明の製造法により得られる白金錯体〔2〕或いは〔4〕は、発光素子、特に燐光発光材料等に有用である。

【0062】

以下、本発明の白金錯体〔5〕及び本発明の製造法により得られる白金錯体〔2〕或いは〔4〕（以下、単に、本発明に係る白金錯体という。）を発光素子として用いた例について、説明する。

本発明に係る発光素子は、本発明に係る白金錯体を利用する発光素子であればシステム、駆動方法、利用形態など特に問わないが、本発明に係る白金錯体からの発光を利用するもの、または本発明に係る白金錯体を電荷輸送材料として利用するものが好ましい。代表的な発光素子としては有機EL素子を挙げることが出来る。

本発明に係る白金錯体を含有する発光素子は、該白金錯体の少なくとも一種を含有していればよく、一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物層を形成した発光素子において、少なくとも一層に該白金錯体の少なくとも一種を含有する。前記白金錯体は、少なくとも一種を含有していればよく、二種以上適宜組み合わせさせて含有させてもよい。

本発明に係る白金錯体を含有する発光素子の有機層（有機化合物層）の形成方法は、特に限定されないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法、インクジェット法などの方法が用いられ、特性面、製造面で抵抗加熱蒸着、コーティング法が好ましい。

【0063】

本発明に係る白金錯体を含有する発光素子は陽極、陰極の一対の電極間に発光

層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄膜を形成した素子であり、発光層の他、正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、保護層などを有しても良く、またこれらの各層はそれぞれ他の機能を備えた物であっても良い。各層の形成にはそれぞれ種々の材料を用いることが出来る。

陽極は正孔注入層、正孔輸送層、発光層などに正孔を供給するものであり、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物などを用いることができ、好ましくは仕事関数が4 eV以上の材料である。具体例としては酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ（以下、ITOと略す。）等の導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、更にこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、およびこれらとITOとの積層物などが挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性などの点からITOが好ましい。陽極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm～5 μ mの範囲が好ましく、より好ましくは50 nm～1 μ mであり、更に好ましくは100 nm～500 nmである。

陽極は通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂基板などの上に層形成したものが用いられる。ガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合、シリカなどのバリアコートを施したものを使用することが好ましい。基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、ガラスを用いる場合には、通常0.2 mm以上、好ましくは0.7 mm以上のものを用いる。陽極の作製には材料によって種々の方法が用いられるが、たとえばITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾルーゲル法など）、ITO分散物の塗布などの方法で膜形成される。陽極は洗浄その他の処理により、素子の駆動電圧を下げ、発光効率を高めることも可能である。例えばITOの場合、UV-オゾン処理、プラズマ処理などが効果的である。

【0064】

陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層などに電子を供給するものであり、電子注入層、電子輸送層、発光層などの負極と隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選ばれる。陰極の材料としては金属、合金、金属ハロゲン化物、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物を用いる事ができ、具体例としてはリチウム、ナトリウム、カリウムといったアルカリ金属およびその弗化物、マグネシウム、カルシウムといったアルカリ土類金属及びその弗化物、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム-カリウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属、インジウム、イッテルビウム等の希土類金属等が挙げられ、好ましくは仕事関数が4 eV以下の材料であり、より好ましくはアルミニウム、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属等である。

陰極は、上記化合物及び混合物を含む積層構造をとることも出来る。陰極の膜厚は材料により適時選択可能であるが、通常10 nm～5 μ mの範囲が好ましく、より好ましくは50 nm～1 μ mであり、更に好ましくは100 nm～1 μ mである。陰極の作製には電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法等の方法が用いられ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時に蒸着することも出来る。更に、複数の金属を同時に蒸着して合金で極を形成することも可能であり、またあらかじめ調製した合金を蒸着させても良い。陰極及び陽極のシート抵抗は低い方が好ましい。

【0065】

発光層の材料は、電界印加時に陽極または正孔注入層、正孔輸送層から電子を注入することが出来る機能、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層を形成することが出来るものであれば何でも良い。発光層の中には発光効率の高い蛍光材料及びリン光材料をドーピングすることができる。例えばベンゾオキサゾール誘導体、トリフェニルアミン誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビス

スチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾピリジン誘導体、スチリルアミン誘導体、芳香族ジメチリデン化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物、有機シラン誘導体、本発明に係る白金錯体等が挙げられる。上述した材料の一種または二種以上から成る単層構造であっても良いし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であっても良い。発光層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm～5 μmの範囲が好ましく、より好ましくは5 nm～1 μmであり、更に好ましくは10 nm～500 nmである。発光層の作製方法は、特に限定されるものではないが、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、分子積層法、コーティング法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法等）、インクジェット法、LB法等の方法が用いられ、好ましくは抵抗加熱蒸着、コーティング法である。

【0066】

正孔注入層、正孔輸送層の材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能の何れかを有しているものであれば良い。具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、有機シラン誘導体、本発明に係る白金錯体等が挙げられる。正孔注入層、正孔輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm～5 μmの範囲が好ましく、より好ましくは5 nm～1 μmであり、更に好ましくは10 nm～500 nmである。正孔注入層、正孔輸送層は上述した材料の一種または二種以上から成る単層構造であっても良いし、同一組

成または異種組成の複数層からなる多層構造であっても良い。正孔注入層、正孔輸送層の作製方法は、真空蒸着法やLB法、前記の正孔注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法等）、インクジェット法等の方法が用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することが出来、樹脂成分としては例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

【0067】

電子注入層、電子輸送層の材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能の何れかを有しているものであれば良い。陽極から注入された正孔を障壁する機能を有する正孔ブロッキング層のイオン化ポテンシャルは、発光層のイオン化ポテンシャルよりも大きいものを選択する。

具体例としては、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、多環系化合物、バクプロイン等のヘテロ多環系化合物、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、アントラキノンジメタン誘導体、アントロン誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレン、ペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、有機シラン誘導体、本発明に係る白金錯体等が挙げられる。電子注入層、電子輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm～5 μmの範囲が好ましく、より好ましくは5 nm～1 μmであり、更に好ましくは10 nm～500 nmである。電子注入層、電子輸送層は上述した材料の一種または二種以上から成る単層構造であっても良いし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であっても良い。電子注入

層、電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法、前記の正孔注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピコート法、キャスト法、ディップコート法等）、インクジェット法等の方法が用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することが出来、樹脂成分としては正孔注入層及び正孔輸送層の場合に例示したものが適用できる。

【0068】

保護層の材料としては水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有しているものであれば良い。具体例としては、インジウム、錫、鉛、金、銀、銅、アルミニウム、チタン、ニッケル等の金属、酸化マグネシウム、酸化珪素、三酸化二アルミニウム、酸化ゲルマニウム、酸化ニッケル、酸化カルシウム、酸化バリウム、三酸化二鉄、三酸化二イットルビウム、酸化チタンなどの金属酸化物、弗化マグネシウム、弗化リチウム、弗化アルミニウム、弗化カルシウムの金属弗化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも一種のコモノマーとを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質等が挙げられる。保護層の形成方法についても特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE(分子線エピタキシ)法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法(高周波励起イオンプレーティング法)、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法を適用できる。

【0069】

【実施例】

以下に、実施例、比較例及び参考例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

なお、以下の実施例等において、測定に用いた装置は以下の通りである。

- 1) ^1H -NMRスペクトル解析: DRX-500型装置 (ブルカー社製)
- 2) 吸収スペクトル解析: V-550 (JASCO製)
- 3) 発光スペクトル解析: F-4500 (日立製)

また、文中に特に記載のない場合は、生成物の純度は100%である。

【0070】

実施例1. 白金錯体(6-1) ((6-フェニル-2, 2'-ビピリジナト-
C, N, N)塩化白金(II))の製造

シュレンクフラスコに[(1, 2, 5, 6- η^4)-1, 5-ヘキサジエニル]
二塩化白金(II) (500mg、1.44mmol、1.0当量)と6-フェニル-2, 2'-
ビピリジル (400mg、1.72mmol、1.2当量)を仕込み、内部を窒素置換した。次いで、2-エトキシエタノール (10mL)を加えて加熱し、還流下で1時間攪拌反応させた後、溶媒を減圧留去した。得られた赤橙色の残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ジクロロメタン/メタノール=20/1)で精製し、次いでヘキサン/ジクロロメタンから再結晶して、白金錯体(6-1)を橙色の粉末として648mg得た。収率97.4%。

^1H -NMR (500MHz、 CD_2Cl_2): 7.10 (dt, $J=1.4, 7.5\text{Hz}$, 1H), 7.16-7.24 (m, 1H), 7.38 (dd, $J=1.4, 7.5\text{Hz}$, 1H), 7.50-7.65 (m, 3H), 7.68 (ddd, $J=1.3\text{Hz}, 5.3, 7.9\text{Hz}$, 1H), 7.88 (t, $J=8.0\text{Hz}$, 1H), 7.94 (dt, $J=7.9, 0.9\text{Hz}$, 1H), 8.09 (dt, $J=1.6, 7.9\text{Hz}$, 1H), 9.04-9.09 (m, 1H)。

励起波長: 330.0nm、蛍光発光波長: 559.4nm.

【0071】

実施例2. 白金錯体(6-5) ((6, 6'-ジフェニル-2, 2'-ビピリジナト-C, N, N)塩化白金(II))の製造

シュレンクフラスコに[(1, 2, 5, 6- η^4)-1, 5-ヘキサジエニル]
二塩化白金(II) (500mg、1.44mmol、1.0当量)と6, 6

ージフェニル-2, 2'-ビピリジル (534 mg、1.72 mmol、1.2当量) を仕込み、内部を窒素置換した。次いで、2-エトキシエタノール (25 mL) を加えて加熱し、還流下で4時間攪拌反応させた後、溶媒を減圧留去した。得られた赤褐色の残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ジクロロメタン) で精製し、次いでヘキサン/ジクロロメタンから再結晶して、白金錯体 (6-5) を橙色の粉末として597 mg得た。収率77.1%。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz、 CD_2Cl_2) : 7.07 (dt, $J=1.3$, 7.5 Hz, 1H), 7.14 (dt, $J=1.5$, 7.5 Hz, 1H), 7.38 (dd, $J=1.5$, 7.5 Hz, 1H), 7.46-7.55 (m, 3H), 7.56-7.64 (m, 2H), 7.68-7.74 (m, 3H), 7.75 (dd, $J=1.3$, 7.9 Hz, 1H), 7.95 (t, $J=8.1$ Hz, 1H), 8.00 (dd, $J=1.3$, 7.9 Hz, 1H), 8.09 (t, $J=7.9$ Hz, 1H)。

【0072】

実施例3. 白金錯体 (6-9) ((2, 9-ジフェニル-1, 10-フェナンスロリナト-C, N, N) 塩化白金 (II)) の製造

シュレンクフラスコに [(1, 2, 5, 6- η^4)-1, 5-ヘキサジエニル] 二塩化白金 (II) (500 mg、1.44 mmol、1.0当量) と2, 9-ジフェニル-1, 10-フェナンスロリン (574 mg、1.72 mmol、1.2当量) を仕込み、内部を窒素置換した。次いで、2-エトキシエタノール (10 mL) を加えて加熱し、還流下で3時間攪拌反応させた後、溶媒を減圧留去した。得られた赤橙色の残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ジクロロメタン/メタノール=100/1) で精製し、次いでヘキサン/ジクロロメタンから再結晶して、白金錯体 (6-9) を赤橙色の粉末として706 mg得た。収率87.2%。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz、 CD_2Cl_2) : 7.11 (dt, $J=1.3$, 7.4 Hz, 1H), 7.16-7.24 (m, 1H), 7.49-7.58 (m, 4H), 7.63-7.77 (m, 1H), 7.80-7.91 (m, 5H), 7.96 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 8.42 (d, $J=8.6$ Hz

, 1H), 8.50 (d, $J=8.5$ Hz, 1H).

【0073】

実施例4. 白金錯体(6-15)((2, 4, 7, 9-テトラフェニル-1, 10-フェナンスロリナト-C, N, N)塩化白金(II))の製造

シュレンクフラスコに[(1, 2, 5, 6- η^4)-1, 5-ヘキサジエニル]二塩化白金(II)(500mg、1.44mmol、1.0当量)と2, 4, 7, 9-テトラフェニル-1, 10-フェナンスロリン(837mg、1.72mmol、1.2当量)を仕込み、内部を窒素置換した。次いで、2-エトキシエタノール(25mL)を加えて加熱し、還流下で3時間攪拌反応させた後、溶媒を減圧留去した。得られた赤橙色の残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:ジクロロメタン/メタノール=100/1)で精製し、次いでヘキサン/ジクロロメタンから再結晶して、白金錯体(6-15)を赤橙色の粉末として988mg得た。収率96.1%。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz、 CD_2Cl_2): 7.10 (dt, $J=1.3$, 7.5 Hz, 1H), 7.20 (dt, $J=1.5$, 7.5 Hz, 1H), 7.50-7.80 (m, 15H), 7.83 (s, 1H), 7.85-7.92 (m, 4H), 7.95 (s, 1H).

【0074】

比較例1. 白金錯体(6-15)((2, 4, 7, 9-テトラフェニル-1, 10-フェナンスロリナト-C, N, N)塩化白金(II))の既知法(非特許文献4記載の方法)による製造

シュレンクフラスコに塩化白金(II)酸カリウム(78mg、0.187mmol、1.0当量)及び2, 4, 7, 9-テトラフェニル-1, 10-フェナンスロリン(100mg、0.206mmol、1.1当量)を仕込み、内部を窒素置換した。次いで2-エトキシエタノール(10mL)及び水(5mL)を加え、加熱した。内温が80℃に達した時点で、徐々に白金(0)由来と考えられる黒色の沈殿が生じた。この反応液を還流下で更に3時間攪拌した後、溶媒を減圧留去した。得られた黒色の残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:ジクロロメタン/メタノール=100/1)で精製し、次いでカラム分画

の濃縮物をヘキサンで洗浄して、白金錯体(6-15)を赤橙色の粉末として13mg得た。純度97.9%、収率9.5%。¹H-NMRなどの物性値は実施例4で得られた白金錯体(6-15)と一致した。

【0075】

比較例2. 白金錯体(6-15)((2, 4, 7, 9-テトラフェニル-1, 10-フェナンスロリナト-C, N, N)塩化白金(II))の既知法(非特許文献3等に記載の方法)による製造

比較例1において、2-エトキシエタノールの代わりにアセトニトリルを用いた以外は比較例1と同様にして反応を行ったが、目的の白金錯体(6-15)は得られなかった。

実施例4、比較例1及び比較例2の結果からも明らかなように、本発明の製造法が明らかに優れていることが判る。

【0076】

実施例5. 白金錯体(1-2)((6-フェニル-2, 2'-ビピリジナト-C, N, N)臭化白金(II))の製造

シュレンクフラスコに実施例1で得られた白金錯体(6-1)((6-フェニル-2, 2'-ビピリジナト-C, N, N)塩化白金(II))(500mg、1.08mmol、1.0当量)及び臭化ナトリウム(811mg、5.42mmol、5.0当量)を仕込み、内部を窒素置換した。次いで、2-エトキシエタノール(10mL)を加えて加熱し、還流下で3時間攪拌反応させた後、溶媒を減圧留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:ジクロロメタン/メタノール=50/1)で精製して、白金錯体(1-2)を赤紫色の結晶として447mg得た。収率81.5%。

¹H-NMR(500MHz、CD₂Cl₂): 7.09(dt, J=1.3, 7.6Hz, 1H), 7.15-7.21(m, 1H), 7.38(dd, J=1.4, 7.6Hz, 1H), 7.54-7.64(m, 2H), 7.66(ddd, J=1.3, 5.3, 7.7Hz, 1H), 7.75-7.96(m, 3H), 8.09(dt, J=1.7, 7.9Hz, 1H), 9.22-9.28(m, 1H).

【0077】

実施例6. 白金錯体(1-3)((6-フェニル-2, 2'-ビピリジナト-
C, N, N)ヨウ化白金(II))の製造

シュレンクフラスコに実施例1と同様の方法で得られた白金錯体(6-1)(
(6-フェニル-2, 2'-ビピリジナト-C, N, N)白金(II)クロライ
ド)(522mg、1.13mmol、1.0当量)及びヨウ化ナトリウム(8
47mg、5.65mmol、5.0当量)を仕込み、内部を窒素置換した。次
いで、2-エトキシエタノール(10mL)を加えて加熱し、還流下で3時間攪
拌反応させた後、溶媒を減圧留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフ
ィー(溶離液:ジクロロメタン/メタノール=50/1)で精製し、次いでジク
ロロメタン/ジエチルエーテルから再結晶して、白金錯体(1-3)を橙色の粉
末として561mg得た。収率89.7%。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz、 CD_2Cl_2): 7.05-7.14 (m, 2
H), 7.38 (dd, $J=1.7, 7.4\text{Hz}$, 1H), 7.55-7.65
(m, 3H), 7.94-8.00 (m, 2H), 8.06 (dt, $J=1.6$
, 7.8Hz, 1H), 8.14-8.25 (m, 1H), 9.54-9.60
(m, 1H)。

励起波長: 335.0nm、蛍光発光波長: 561.4nm.

【0078】

実施例7. 白金錯体(1-3)((6-フェニル-2, 2'-ビピリジナト-
C, N, N)ヨウ化白金(II))の製造

シュレンクフラスコに[(1, 2, 5, 6- η^4)-1, 5-ヘキサジェニル
]二塩化白金(II)(300mg、0.862mmol、1.0当量)、6-
フェニル-2, 2'-ビピリジル(240mg、1.034mmol、1.2当
量)及びヨウ化ナトリウム(646mg、4.310mmol、5.0当量)を
仕込み、内部を窒素置換した。次いで、2-エトキシエタノール(6mL)を加
えて加熱し、還流下で3時間攪拌反応させた後、溶媒を減圧留去した。得られた
茶色の残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:ジクロロメタン/
メタノール=50/1)で精製し、次いでジクロロメタン/ジエチルエーテルか

ら再結晶して、白金錯体(1-3)を橙色の粉末として434mg得た。収率91.0%。¹H-NMRなどの物性値は実施例6で得られた白金錯体と一致した。

【0079】

実施例8. 白金錯体(1-3)((6-フェニル-2, 2'-ビピリジナト-C, N, N)ヨウ化白金(II))の逐次型ワンポット法による製造

シュレンクフラスコに[(1, 2, 5, 6- η^4)-1, 5-ヘキサジエニル]二塩化白金(II)(300mg、0.862mmol、1.0当量)及び6-フェニル-2, 2'-ビピリジル(240mg、1.034mmol、1.2当量)を仕込み、内部を窒素置換した。次いで、2-エトキシエタノール(6mL)を加えて加熱し、還流下で1時間攪拌反応させた後、ヨウ化ナトリウム(646mg、4.310mmol、5.0当量)を加え、更に同温度で2時間攪拌し、溶媒を減圧留去した。得られた橙色の残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:ジクロロメタン/メタノール=50/1)で精製し、次いでジクロロメタン/ジエチルエーテルから再結晶して、白金錯体(1-3)を橙色の粉末として468mg得た。収率98.1%。¹H-NMRなどの物性値は実施例6で得られた白金錯体と一致した。

【0080】

実施例6~8の結果から、2段階で行う本発明の製造法(実施例6)によれば、所望の白金錯体を高収率で製造することが出来るが、白金ジエン錯体、化合物[3]及びハロゲン化剤の三者を混合、反応させる本発明の製造法(実施例7)によれば、所望の白金錯体により高収率で得られることが判る。また、ワンポットで行う本発明の製造法(実施例8)によれば、所望の白金錯体が更に高収率で得られることが判る。

【0081】

実施例9. 白金錯体(1-7)((6, 6'-ジフェニル-2, 2'-ビピリジナト-C, N, N)ヨウ化白金(II))の製造

シュレンクフラスコに実施例2で得られた白金錯体(6-5)((6, 6'-ジフェニル-2, 2'-ビピリジナト-C, N, N)塩化白金(II))(30

0 mg、0.558 mmol、1.0当量)及びヨウ化ナトリウム(418 mg、2.790 mmol、5.0当量)を仕込み、内部を窒素置換した。次いで、2-エトキシエタノール(15 mL)を加えて加熱し、還流下で6時間攪拌反応させた後、溶媒を減圧留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:ジクロロメタン)で精製し、次いでヘキサン/ジクロロメタンから再結晶して、白金錯体(1-7)を橙色の粉末として329 mg得た。収率93.7%。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz、 CD_2Cl_2): 7.00–7.08 (m, 2 H), 7.37–7.42 (m, 1 H), 7.46–7.56 (m, 3 H), 7.60–7.67 (m, 1 H), 7.70–7.77 (m, 3 H), 7.78 (dd, $J=1.3, 7.8\text{ Hz}$, 1 H), 8.02 (dd, $J=1.3, 7.9\text{ Hz}$, 1 H), 8.04 (t, $J=7.9\text{ Hz}$, 1 H), 8.10 (t, $J=7.8\text{ Hz}$, 1 H), 8.17–8.34 (m, 1 H)。

【0082】

実施例10. 白金錯体(1-10)((2,9-ジフェニル-1,10-フェナンスロリナト-C, N, N)ヨウ化白金(II))の製造

シュレンクフラスコに実施例3で得られた白金錯体(6-9)((2,9-ジフェニル-1,10-フェナンスロリナト-C, N, N)塩化白金(II))(300 mg、0.534 mmol、1.0当量)及びヨウ化ナトリウム(400 mg、2.670 mmol、5.0当量)を仕込み、内部を窒素置換した。次いで、2-エトキシエタノール(15 mL)を加えて加熱し、還流下で3時間攪拌反応させた後、溶媒を減圧留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:ジクロロメタン)で精製し、次いでヘキサン/ジクロロメタンから再結晶して、白金錯体(1-10)を赤橙色の粉末として283 mg得た。収率81.1%。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz、 CD_2Cl_2): 7.06–7.14 (m, 2 H), 7.50–7.62 (m, 4 H), 7.79–7.95 (m, 5 H), 7.98 (d, $J=8.4\text{ Hz}$, 1 H), 8.25–8.40 (m, 1 H), 8.51 (d, $J=8.4\text{ Hz}$, 1 H), 8.53 (d, $J=8.7\text{ Hz}$, 1 H)。

励起波長: 324 nm、蛍光発光波長: 587.4 nm.

【0083】

実施例 11. 白金錯体 (1-15) ((2, 4, 7, 9-テトラフェニル-1, 10-フェナンスロリナト-C, N, N) ヨウ化白金 (II)) の製造

シュレンクフラスコに実施例 4 で得られた白金錯体 (6-15) ((2, 4, 7, 9-テトラフェニル-1, 10-フェナンスロリナト-C, N, N) 塩化白金 (II)) (500 mg、0.700 mmol、1.0 当量) 及びヨウ化ナトリウム (525 mg、3.500 mmol、5.0 当量) を仕込み、内部を窒素置換した。次いで、2-エトキシエタノール (25 mL) 加えて加熱し、還流下で 6 時間攪拌反応させた後、溶媒を減圧留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ジクロロメタン) し、次いでヘキサン/ジクロロメタンから再結晶して、白金錯体 (1-15) を朱色の粉末として 541 mg 得た。収率 95.9%。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz、 CD_2Cl_2): 7.06–7.14 (m, 2 H), 7.52–7.67 (m, 14 H), 7.85–7.93 (m, 5 H), 7.97 (s, 1 H), 8.26–8.42 (m, 1 H).

励起波長: 325 nm、蛍光発光波長: 614.2 nm.

【0084】

参考例 1.

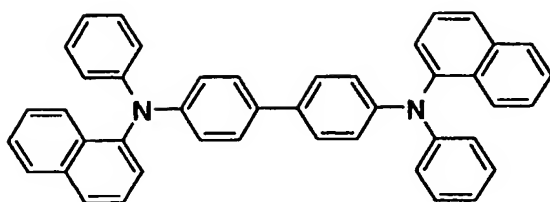
図 1 に示す構成の有機 EL 素子を作製した。

ガラス基板 (g) 上に、陽極 (ITO) (f)、正孔輸送層 (e)、ホスト材料とドープ材料からなる発光層 (d)、正孔ブロック層 (c)、電子輸送層 (b) 及び陰極 (Al/LiF) (a) とが、ガラス基板 (g) 側から順に形成されて構成されており、陽極 (f) と陰極 (a) には、それぞれリード線が接続されて陽極 (f) と陰極 (a) との間に電圧を印加できるようになっている。

陽極 (f) は ITO 膜であり、ガラス基板 (g) に被着されている。

正孔輸送層 (e) は、下記化合物 (α -NPD)

【化 3 4】



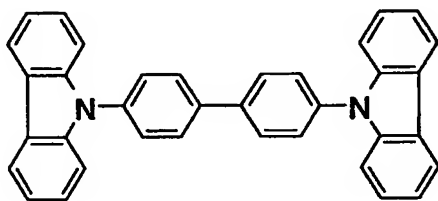
(α-NPD)

を用い、真空蒸着法にて陽極 (f) 上に 40 nm の厚さで形成した。

【0085】

ホスト材料とドーブしたリン光発光材料を含む発光層 (d) は、下記化合物 (CBP)

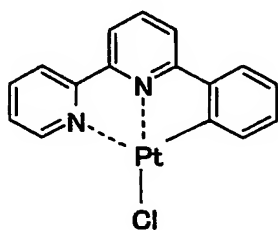
【化 3 5】



(CBP)

及び実施例 1 と同様の方法で得られた白金錯体 (6-1)

【化 3 6】



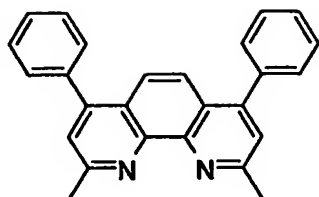
(6-1)

の両者を用い、同時に真空蒸着 (ドーブ 3 %) を行い正孔輸送層 (e) 上に 35 nm の厚さで形成した。

【0086】

正孔プロッキング層 (c) は、下記化合物 (BCP)

【化 37】



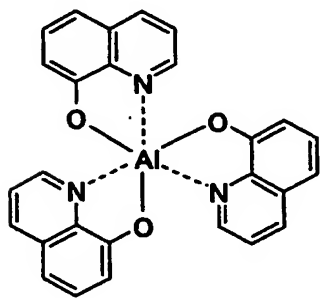
(BCP)

を用い、真空蒸着法にて発光層 (d) 上に 10 nm の厚さで形成した。

【0087】

電子輸送層 (b) は下記化合物 (Alq₃)

【化 38】

(Alq₃)

を用い、真空蒸着法にて正孔ブロッキング層 (c) 上に 35 nm の厚さで形成した。

【0088】

陰極 (a) は、電子輸送層 (b) 側から順に、LiF を 0.5 nm、Al を 160 nm 形成した積層体により構成した。なお、この参考例に係る有機 EL 素子の有機化合物層および陰極の各層を真空蒸着するときの真空度は 8×10^{-5} Pa であった。

【0089】

得られた有機 EL 素子の陽極 (ITO) (f) 側にプラス、陰極 (Al/LiF) (a) 側にマイナスの電圧を印加したところ、非常に低い電圧から安定な黄色発光が確認された。有機 EL 素子より得られた発光のスペクトルが、石英基板

上に蒸着した白金錯体(6-1)とCBPからなる発光層(d)単独の薄膜の光励起発光スペクトルと一致したことから、有機EL素子からは、発光層(d)に用いた白金錯体(6-1)に起因する発光が得られたことが確認された。また、発光層(d)単独薄膜に対し、パルスレーザを照射し、発光強度の時間変化の解析を行った結果、発光種の励起状態の寿命が $2.8 \mu\text{s}$ と算出され、本発明に係る有機EL素子から観察される発光現象は燐光であることが明らかとなった。有機EL素子の発光の外部量子効率(素子に注入した電荷数に対する、素子外部に放射された光子数の比により算出される)は、輝度 100 cd/m^2 において2.2%と高効率であった。

上記参考例1で作製した有機EL素子特性をまとめて表1に示す。

【0090】

【表1】

作成した素子の特性

参考例	発光層	CIE色度点	外部量子効率	発光効率
		@ 100 cd/m^2	@ 100 cd/m^2	@ 100 cd/m^2
1	6-1(3%)、CBP	0.49, 0.50	2.2	2.5

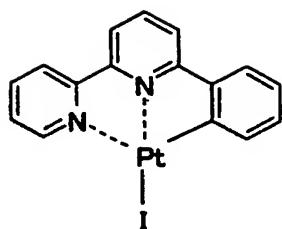
【0091】

参考例2～6.

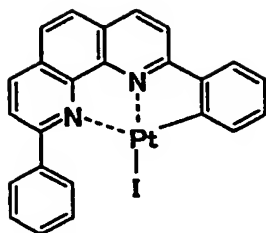
参考例1と同様の素子構造を有し、発光層(d)における白金錯体(6-1)のドーピング量を6%とした参考例2の素子を作製した。また、参考例1と同様の素子構造を有し、発光層(d)に実施例6で得られた下記白金錯体(1-3)を3%及び6%ドーピングした参考例3及び参考例4の素子を作製した。また、参考例1と同様の素子構造を有し、発光層(d)に実施例10で得られた下記白金錯体(1-10)を3%ドーピングした参考例5の素子と、実施例11で得られた下記白金錯体(1-15)を3%ドーピングした参考例6の素子を作製した。

これらの素子の特性を評価した。

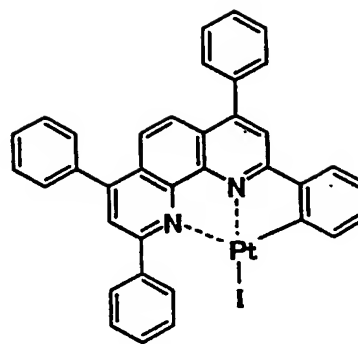
【化39】



(1-3)



(1-10)



(1-15)

参考例2～6で作製した有機EL素子の特性をまとめて表2に示す。

【0092】

【表2】

作成した素子の特性

参考例	発光層	CIE色度点	外部量子効率	発光効率
		@100cd/m ²	@100cd/m ²	@100cd/m ²
2	6-1 (6%), CBP	0.49, 0.50	2.1	2.5
3	1-3 (3%), CBP	0.50, 0.49	4.3	6.8
4	1-3 (6%), CBP	0.51, 0.49	4.4	6.8
5	1-10 (3%), CBP	0.64, 0.36	6.4	3.1
6	1-15 (3%), CBP	0.67, 0.33	4.1	1.0

【0093】

以上の結果から明らかなように、本発明に係る白金錯体、就中、一般式〔5〕で表される本発明の白金錯体を使用した有機EL素子は、極めて優れた特性を示すことが判る。

【0094】

【発明の効果】

本発明に係る白金錯体は燐光発光材料として有用であり、種々の表示素子、中でも高効率な有機EL素子の作製に適用が可能である。

また、本発明の製造法によれば、これら本発明に係る白金錯体を容易に且つ極

めて高収率で製造することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、本発明に係る白金錯体を用いた有機 E L 素子の構成例を示す図である

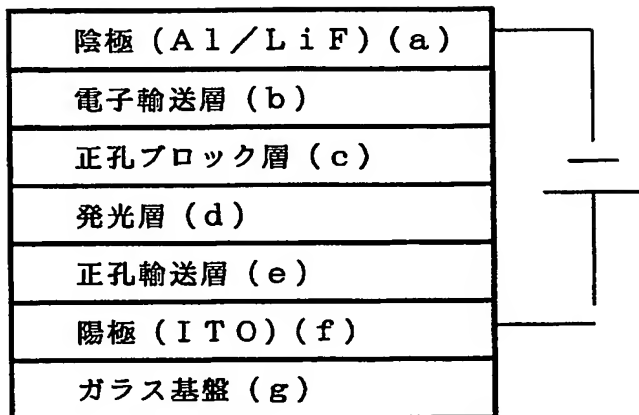
。

【符号の説明】

- (a) 第 2 電極（金属電極、陰極）
- (b) 電子輸送層
- (c) 正孔ブロック層
- (d) 発光層（ホスト材料とドープ材料）
- (e) 正孔輸送層
- (f) 第 1 電極（透明電極、陽極）
- (g) ガラス基板

【書類名】 図面

【図 1】



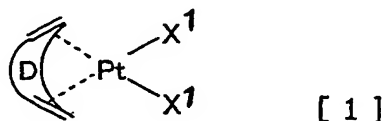
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 例えば発光素子用材料などに有用な、熱安定性、発光特性及び発光効率が極めて良好な白金錯体とその効果的な製造法の提供。

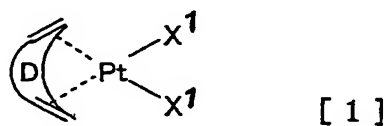
【解決手段】 一般式〔5〕

【化1】



(式中、環A及び環Bは夫々独立して置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環を示し、環Cは置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示し、X³はフッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を示す。また、環Aと環B、環Bと環C、又は環Aと環Bと環Cとが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。) で表される白金錯体と、一般式〔1〕

【化1】



(式中、Dは非共役ジエン化合物を示し、X¹はハロゲン原子を示す。) で表される白金ジエン錯体を白金源として用いることを特徴とする、三座配位子を有し、且つハロゲン原子を有するオルソメタル化白金錯体の製造法。

【選択図】 なし

特願 2003-057603

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000169466]

1. 変更年月日

1998年11月26日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区蒲田5丁目37番1号 ニッセイアロマスクエア
17・18階

氏 名

高砂香料工業株式会社

2. 変更年月日

1999年 3月 4日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区蒲田五丁目37番1号

氏 名

高砂香料工業株式会社